

Année 1966

N° d'ordre : 410

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel GÉRY

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées

PREMIÈRE THÈSE

FORMATION ET ÉVOLUTION DES COMPOSÉS D'ADSORPTION CHIMIQUE SUR ALUMINES TRÈS DIVISÉES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Octobre 1966, devant la Commission d'examen.

MM. Ch. EYRAUD	Président
S. TEICHNER	} Examinateurs
B. CLAUDEL	
Y. TRAMBOUZE	
M ^{me} J. LENOIR	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966

Année 1966

N° d'ordre : 410

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Michel GÉRY

Licencié ès-Sciences

Maître-Assistant à l'Institut National des Sciences Appliquées

PREMIÈRE THÈSE

FORMATION ET ÉVOLUTION DES COMPOSÉS D'ADSORPTION CHIMIQUE SUR ALUMINES TRÈS DIVISÉES

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 Octobre 1966, devant la Commission d'examen.

MM. Ch. EYRAUD	Président
S. TEICHNER	} Examineurs
B. CLAUDEL	
Y. TRAMBOUZE	
M ^{me} J. LENOIR	

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1966



Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET

Doyen

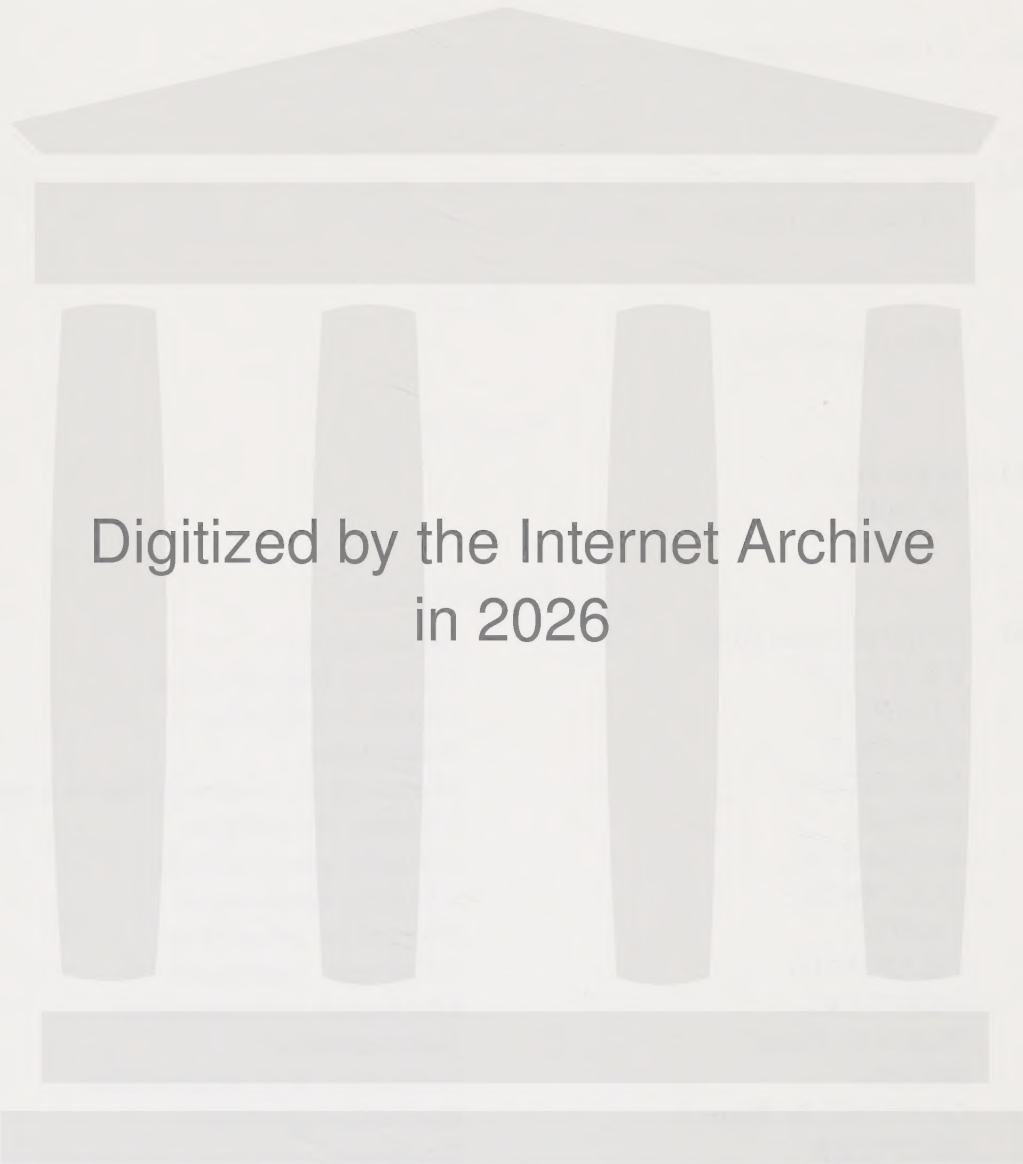
M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie Industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie Organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique Appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553402_0001

Professeurs (suite)

MM.	BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
	PERES	Physiologie
	MESNARD	Electronique
	GRANDMONTAGNE	Physique
	BOUTILLIER	Minéralogie
	LAFOUCRIERE	Physique nucléaire et théorique
	DREUX	Chimie organique
	TEICHNER	Chimie industrielle
	PAVANS de CECCATTY	Zoologie
	MERLIN	Chimie analytique
	DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
	PHILBERT	Physique nucléaire
	COHEN-ADAD	Chimie
	DAVID Louis	Géologie générale
	CHANEL	Psychophysiologie
	MAURY	Méthodes mathématiques de la Physique
	DEPRAZ	Physique nucléaire
	GAUTHIER Jean	Chimie
	GAUME	Physique expérimentale
	UZAN	Physique S.P.C.N.
	LEGAY	Biologie animale

Professeurs sans chaire

MM.	FERON	Mathématiques
	LAFORGUE	Physique
	CHENEVOY	Géologie appliquée
	GINET	Zoologie
	ASCH	Physique
	MICHEL Pierre	Minéralogie
Mlle	MAITROT	Physique
	GEVIN	Géologie générale
	PONASSE	Mathématiques
	d'INCAN	Physique C.S.U.
	LEFEBVRE	Mathématiques
	PERNET	Mathématiques
	CHERY	Physique
	BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle	GAUTHERON	Chimie biologique
	DESCOTES	Chimie organique
	ERBEIA	Physique
Mme	ERICSON	Physique générale

Professeurs sans chaire (suite)

MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
MICHEL Georges	Biochimie

Maîtres de Conférences

MM. PICARD Philippe	Mathématiques
DEMARCO	Géologie générale
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie Propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité
SCHMITT	Physique C. P. E. M.
LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
Mlle CALAIS	Mathématiques
GUSAKOW	Physique
Mlle THOMAS	Chimie minérale
COLOBERT	Physiologie
AUBIN	Analyse numérique
BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mlle LAMOURE	Biologie végétale
PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire

Maître de Conférences Adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Conseiller administratif

M. BRUNET

Secrétaire principal honoraire

M. ROUX

A Monsieur le Professeur C. EYRAUD
en témoignage de profonde et respectueuse gratitude.

A mes Parents

A ma Femme

A Claudine et Christiane

AVANT - PROPOS

Ce travail a été effectué dans le Laboratoire de Génie Chimique de la Faculté des Sciences de Lyon, sous la direction de Monsieur le Professeur C. EYRAUD. Qu'il me permette de lui exprimer ma très vive reconnaissance pour l'intérêt constant qu'il a bien voulu y porter et pour les conseils qu'il m'a prodigués au cours de mes recherches.

Je suis heureux d'adresser ici mes vifs remerciements à Madame J. LENOIR, Chargée de Recherches au Centre National de la Recherche Scientifique, qui a participé activement à l'ensemble de ce travail m'apportant à la fois ses conseils précieux et son aide amicale.

Qu'il me soit permis ici de remercier Monsieur le Professeur S. TEICHNER, Monsieur Y. TRAMBOUZE, Directeur Scientifique au Centre National de la Recherche Scientifique, Monsieur B. CLAUDEL, Maître de Conférences, qui ont bien voulu examiner le résultat de ces recherches.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur G. SICLET, Maître-Assistant, sa collaboration fructueuse et amicale m'a souvent fait gagner un temps précieux.

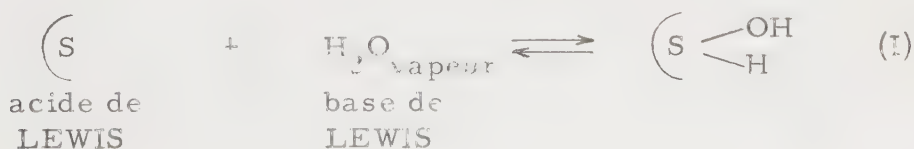
Que tous mes camarades de laboratoire soient assurés de mon amicale sympathie.

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des composés silice-alumine a conduit de nombreux chercheurs à associer certaines propriétés catalytiques à "l'acidité superficielle du solide". La structure particulière de ces produits implique l'existence de deux types d'acidité en relation avec la composition du milieu ambiant et la température (1 à 9). L'acidité de LEWIS est attribuée à la présence de sites accepteurs d'électrons. La paire d'électrons peut être fournie par une base de LEWIS (eau, dioxane, acétate d'éthyle, etc...). L'acidité de BRÖNSTED est liée à la présence d'un proton dissociable. Ce proton peut résulter de la dissociation ionique de l'eau chimisorbée sur les centres actifs de LEWIS du composé silice-alumine. Vis à vis de l'acidité de LEWIS ou de l'acidité protonique la surface du solide peut se comporter comme un polyacide (10).

Certains auteurs ont alors essayé d'appliquer les techniques de dosage de l'acidité aux oxydes purs tels que l'alumine ou la silice (11 à 13). Bien que l'acidité d'une alumine pure soit plus faible que celle d'un gel mixte on l'attribue à une cause analogue : une déshydratation suffisante de la surface fait apparaître la tendance des centres d'activité chimique à acquérir une paire d'électrons, alors qu'en milieu aqueux la fixation d'une molécule d'eau induit une acidité de BRÖNSTED.

EYRAUD et Collaborateurs (14 à 16) ont schématisé ces phénomènes par les équations réactionnelles (I) (II) et (III) ci-dessous :





Dissociation d'un acide de BRÖNSTED



Dissociation d'une base de BRÖNSTED

Nous avons étudié dans le présent travail les propriétés chimiques superficielles d'alumines très pures. Dans une première partie nous nous sommes efforcés de mesurer les variations d'enthalpie dues à certaines réactions équilibrées qui mettent en jeu les centres acides. L'étude de la chimisorption de l'eau à haute température sur une alumine déshydratée, est d'une part un moyen de différencier les sites par la mesure de la chaleur isostérique d'adsorption et d'autre part un procédé de dosage de l'acidité de surface. De plus la détermination de la chaleur isostérique permet de caractériser de façon très sensible les complexes chimiques formés. Il sera alors facile de comparer les propriétés du produit de départ avec celles d'un matériau dont les centres acides ont été au préalable neutralisés par une base non volatile.

Dans la deuxième partie de cet exposé, nous avons étudié le comportement des ions métalliques chimisorbés sous l'influence d'un traitement thermique. Après un chauffage prolongé à haute température, nous observons une évolution du complexe alumine/cuivre. A l'issue de ce traitement une partie des ions adsorbés ne participe plus aux réactions d'échange avec les protons d'une solution acide. Nous montrerons qu'apparemment l'ion métallique s'écarte de sa position initiale par diffusion thermique. L'attaque ménagée des grains d'alumine nous permettra de comparer les divers mécanismes proposés. Nous pourrions ainsi dans certains cas déterminer un processus de diffusion sans préjuger toutefois des positions exactes occupées par les ions dans la structure du solide.

PREMIERE PARTIE

Adsorption d'eau sur l'alumine, à haute température.

Etude des composés chimiques superficiels de l'alumine.

CHAPITRE I

GENERALITES

La mesure des chaleurs d'adsorption d'un gaz sur un solide peut s'effectuer par calorimétrie (17), par analyse enthalpique différentielle (18) (19) et par thermogravimétrie ou volumétrie sous pression contrôlée (20) (22). Les deux premières méthodes conduisent à la détermination de la chaleur différentielle d'adsorption q_d tandis que l'application de la dernière permet d'obtenir la chaleur différentielle d'adsorption isostérique q_{iso} . Ces quantités sont reliées entre elles par la relation (21) :

$$q_{iso} = q_d + RT$$

Dans le cas de la chimisorption où les énergies sont importantes, ces valeurs sont pratiquement confondues.

Nous avons mis en oeuvre deux aluminés de structure θ et γ . Les isothermes d'adsorption d'eau sur l'oxyde préalablement déshydraté sont établis par des mesures volumétriques. La réversibilité du phénomène a permis d'appliquer aux isothermes d'adsorption l'équation de CLAPEYRON :

$$\left[\frac{\partial (\log P)}{\partial T} \right]_{\sigma} = \frac{Q_{\sigma}}{RT^2}$$

Q_{σ} est l'énergie différentielle isostérique d'adsorption par mole d'eau adsorbée pour un recouvrement compris entre σ et $\sigma + d\sigma$ de la surface de l'oxyde considéré. P est la pression de vapeur d'eau à l'équilibre au-dessus de l'échantillon maintenu à la température T .

La chaleur isostérique d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine θ ayant préalablement chimisorbé des ions métalliques a été déterminée par la même méthode. Nous pouvons ainsi caractériser un nouvel état de surface.

CHAPITRE II

TECHNIQUES ET APPAREILLAGE

A - APPAREILLAGE

L'appareil utilisé est schématisé par la figure 1. Il permet soit d'obtenir un vide poussé au niveau de l'échantillon, soit d'introduire de la vapeur d'eau à une pression exactement connue dans l'enceinte réactionnelle.

I - Installation de vide

Le système de pompage est constitué par une pompe à palettes suivie d'une pompe à diffusion de mercure [4]. Il comprend en outre, une réserve de vide [3], un piège à anhydride phosphorique [1], et un piège à azote liquide [5].

II - Enceinte conditionnée

1) Le tube de quartz [14] est capable de résister aux températures nécessaires à la déshydratation de l'alumine.

2) L'enceinte secondaire est isolée de la canalisation principale par le robinet [7]

Elle comprend les parties suivantes :

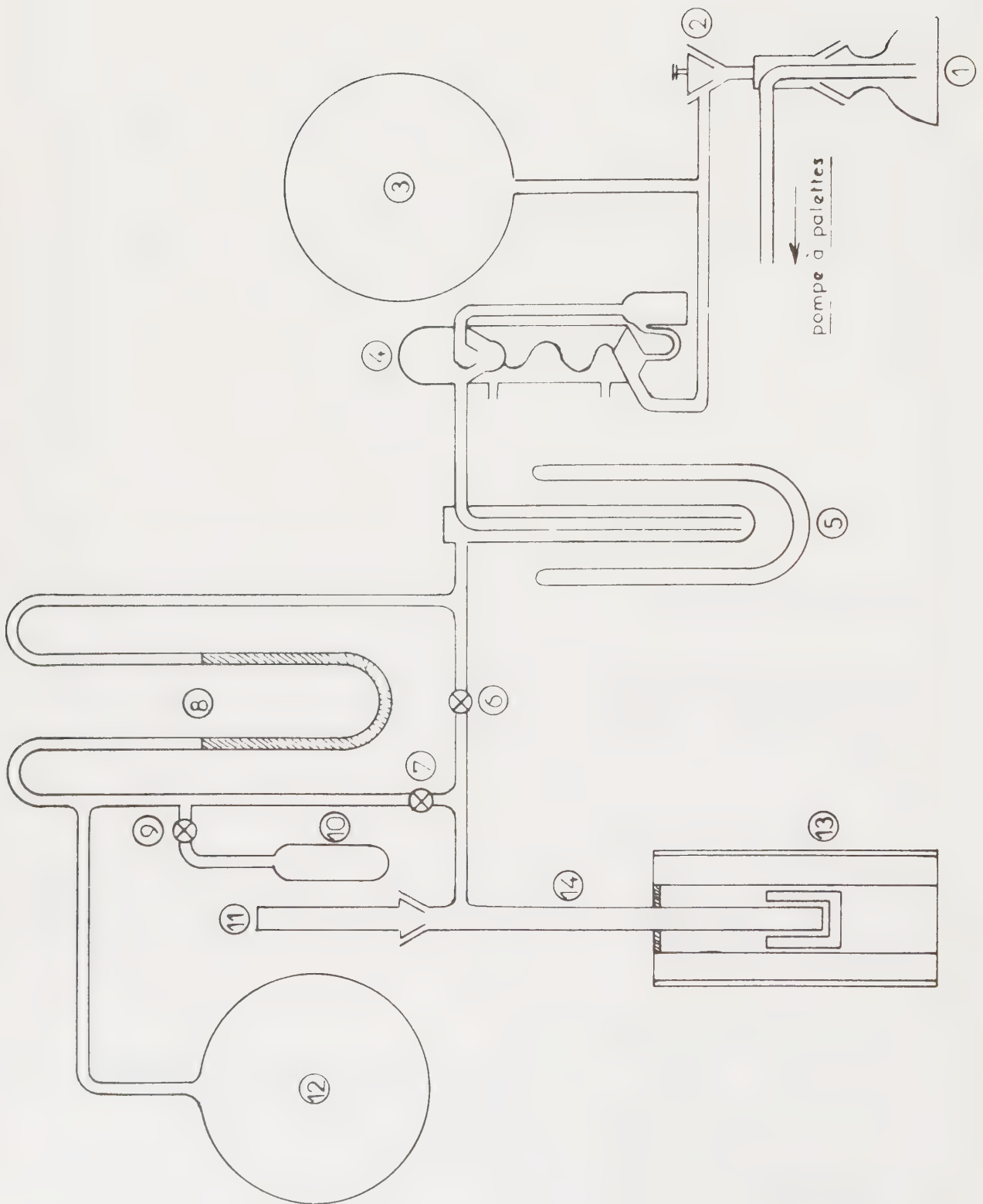


Figure 1 . Schéma de l'appareillage

- L'ampoule [10] dans laquelle est placée de l'eau liquide. Cette ampoule plongée dans un vase Dewar rempli d'azote liquide peut également servir en fin de manipulation à condenser la vapeur d'eau excédentaire.

- Le manomètre à huile de silicone [8] qui permet la mesure de la pression au niveau de l'échantillon. Pour obtenir une précision convenable les pointés sont faits à l'aide d'un cathétomètre au vingtième de millimètre.

- Le ballon [12], thermostaté en vue d'éviter les variations de température susceptibles d'entraîner des changements importants de pression pendant la durée d'une mesure (30 minutes à 1 heure).

3) La jauge à ionisation [11] pour le contrôle du vide.

Notons que toute l'enceinte sous atmosphère conditionnée doit avoir une étanchéité telle que le vide reste excellent en régime statique pendant toute la durée d'une manipulation.

III - Système de chauffage

Le chauffage de l'échantillon d'alumine est réalisé au moyen d'un four cylindrique [13] de hauteur suffisamment importante. Afin d'assurer l'isothermicité, le tube de quartz est logé dans la cavité d'un bloc d'acier situé dans le four. Ce dispositif évite tout gradient de température appréciable au niveau de l'échantillon.

L'alimentation électrique, par l'intermédiaire d'un auto-transformateur, fournit une bonne stabilité des températures. Un thermocouple chromel-alumel disposé contre la paroi du tube de quartz près de l'échantillon contrôle la température.

B - ETALONNAGE DES VOLUMES

Une mesure préalable des différents volumes de l'appareillage est effectuée, le tube laboratoire ne contenant pas d'échantillon d'alumine. Les admissions d'eau sur l'oxyde déshydraté se faisant à haute température, il est nécessaire que les étalonnages soient réalisés dans les mêmes conditions expérimentales. Ainsi la partie du tube de quartz située à l'intérieur du four est maintenue à une température supérieure à 500°C.

Une quantité d'eau exactement connue est produite par décomposition thermique du phosphate monopotassique :



Cette réaction s'effectue dans l'évaporateur [10] porté à une température de 250°C. Les volumes du ballon de détente [12] et du tube laboratoire [14] sont déterminés avec une précision de 3 %.

C - DETERMINATION DE LA QUANTITE D'EAU ADSORBEE SUR L'ALUMINE

L'ampoule [10] contient de l'eau liquide. On admet dans le ballon [12] une certaine quantité de vapeur d'eau par ouverture puis fermeture du robinet [9]. La pression dans le ballon est alors indiquée par le manomètre [8]. Après détente dans le tube laboratoire et admission de la vapeur d'eau sur l'échantillon d'alumine, nous mesurons la pression d'équilibre. Celle-ci, comparée à la mesure précédente, permet la détermination du poids d'eau adsorbé sur l'alumine.

La précision relative des résultats est maximum pour des pressions de vapeur d'eau à l'équilibre comprises entre 1 et 10 centimètres d'huile de silicone (10^2 et 10^3 Pascals). Dans ces conditions les erreurs sur les quantités d'eau adsorbées ne dépassent jamais 5 %.

Dans toute cette gamme la reproductibilité des résultats a été vérifiée par des essais successifs où seul le poids de l'échantillon d'alumine varie.

CHAPITRE III

ADSORPTION DE VAPEUR D'EAU SUR L'ALUMINE A HAUTE TEMPERATURE, MESURE DES CHALEURS D'ADSORPTION

A - REACTIFS SOLIDES

I - Alumine de structure θ

Ce produit très pur provient de la Société DEGUSSA. Il a été préparé par hydrolyse de chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau (23) (24).

Les isothermes d'adsorption d'azote établis suivant la méthode B. E. T. indiquent une surface développée de 50 m²/g (16) (25). Les mêmes mesures sur des échantillons préalablement traités à des températures inférieures à 1100°C ont montré que, dans ces conditions, un chauffage même prolongé n'entraînait aucun effet de frittage. Les particules d'alumine de forme sensiblement sphérique sans porosité interne ont un diamètre moyen de 300 Å (16).

En raison du protocole de préparation ou des pollutions ultérieures, des éléments chimiques autres que Al et O sont présents. La teneur en eau, voisine de 3 % (16), est mise facilement en évidence et peut être déterminée quantitativement par perte au feu.

L'impureté la plus importante est le chlore. La présence de cet élément est probablement due au mode de préparation de l'alumine. L'addition de nitrate d'argent à une solution d'acide nitrique ayant été préalablement en contact avec l'alumine fait apparaître un trouble blanc

dû à la précipitation de chlorure d'argent. Pour effectuer un dosage précis, nous avons utilisé une méthode potentiométrique (26), l'électrode indicatrice étant un ruban d'argent.

La mise en solution du chlore par des solutions nitrique, sulfurique ou sodique a donné sensiblement les mêmes résultats :

- Acide nitrique	0,2 N	teneur pondérale en chlore	0,24 %
- Acide sulfurique	0,2 N	teneur pondérale en chlore	0,25 %
- Soude	0,2 N	teneur pondérale en chlore	0,26 %

Par contre le chlore n'est que très difficilement éliminable par des lavages à l'eau permutée. Malgré des temps de contact assez longs (1 heure) les dosages potentiométriques indiquent un passage en solution de 20 % seulement du chlore fixé sur l'alumine.

Comme l'a montré CUER (24) et comme nous venons de le vérifier, le chlore fixé sur l'alumine n'est pas dû à de l'acide chlorhydrique adsorbé physiquement car des chauffages à 200°C à l'air auraient complètement désorbé le composé. Nous pouvons envisager l'hypothèse d'une chimisorption d'acide chlorhydrique sur l'alumine analogue à une chimisorption d'eau avec dissociation ultérieure en H et Cl.

De plus la mise en solution des ions chlore se fait très facilement par immersion de l'alumine dans certaines solutions de sels métalliques. Notre hypothèse précédente explique le fait que le chlore est facilement échangeable avec des ions OH^- ou SO_4^{--} par exemple.

II - Alumine de structure δ

Le produit est préparé de manière analogue à l'alumine précédente par hydrolyse de chlorure d'aluminium dans la flamme d'un chalumeau. Il provient également de la Société DEGUSSA. Il possède une structure δ et une surface spécifique de 100 m²/g mesurée par adsorption d'azote selon la méthode classique B.E.T. (16) (25). Il est constitué, comme l'alumine Θ , de grains sensiblement sphériques.

B - ADSORPTION D'EAU SUR L'ALUMINE DE STRUCTURE Θ (27) (28)

I - Construction des isothermes

L'appareillage utilisé est celui de la figure 1. Deux à trois centimètres cubes d'eau distillée sont placés dans l'évaporateur [10] qui est ensuite dégazé. L'échantillon d'alumine, de dix à douze grammes, est maintenu en place par un tampon de laine de quartz pour éviter toute projection de produit dans l'enceinte réactionnelle. L'inertie de ce tampon vis à vis de la vapeur d'eau a été vérifiée à haute température.

En opérant comme il a été dit dans le chapitre précédent, quatre isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine ont été construits respectivement à 723°C - 655°C - 588°C - 534°C .

La figure 2 est une représentation de ces isothermes. Leur comparaison est possible car dans tous les cas l'alumine a été désorbée dans les mêmes conditions expérimentales : chauffage à 800°C pendant deux heures sous une pression de $5,10^{-4}$ millimètre de mercure.

Les manipulations ont été conduites de deux manières : soit en admettant successivement de petites quantités de vapeur d'eau sur l'alumine sans effectuer de dégazage intermédiaire, soit, au contraire, en déshydratant le produit entre chaque admission et ceci dans les mêmes conditions de pression, température et temps que pour la désorption initiale. Ces deux méthodes ont donné des résultats identiques quant au poids total d'eau adsorbée pour une température et une pression donnée.

Cependant il faut noter que la mesure des très faibles pressions étant entachée d'une erreur importante, l'isotherme construit de façon continue en partant des pressions les plus basses risque d'être décalé. Il a paru nécessaire de déterminer les poids d'eau chimisorbés aux faibles pressions par plusieurs manipulations d'adsorption-désorption. Le reste de l'isotherme s'obtient facilement par la méthode d'augmentation progressive de la pression de vapeur d'eau.

Les pointés successifs relevés au cathétomètre montrent que la vitesse d'adsorption décroît très vite en fonction du temps. 85 à 95 % de l'eau sont adsorbés pendant les cinq premières minutes. Pour se placer chaque fois dans les mêmes conditions toutes les mesures de pression d'équilibre ont été faites après une stabilisation d'environ trente minutes.

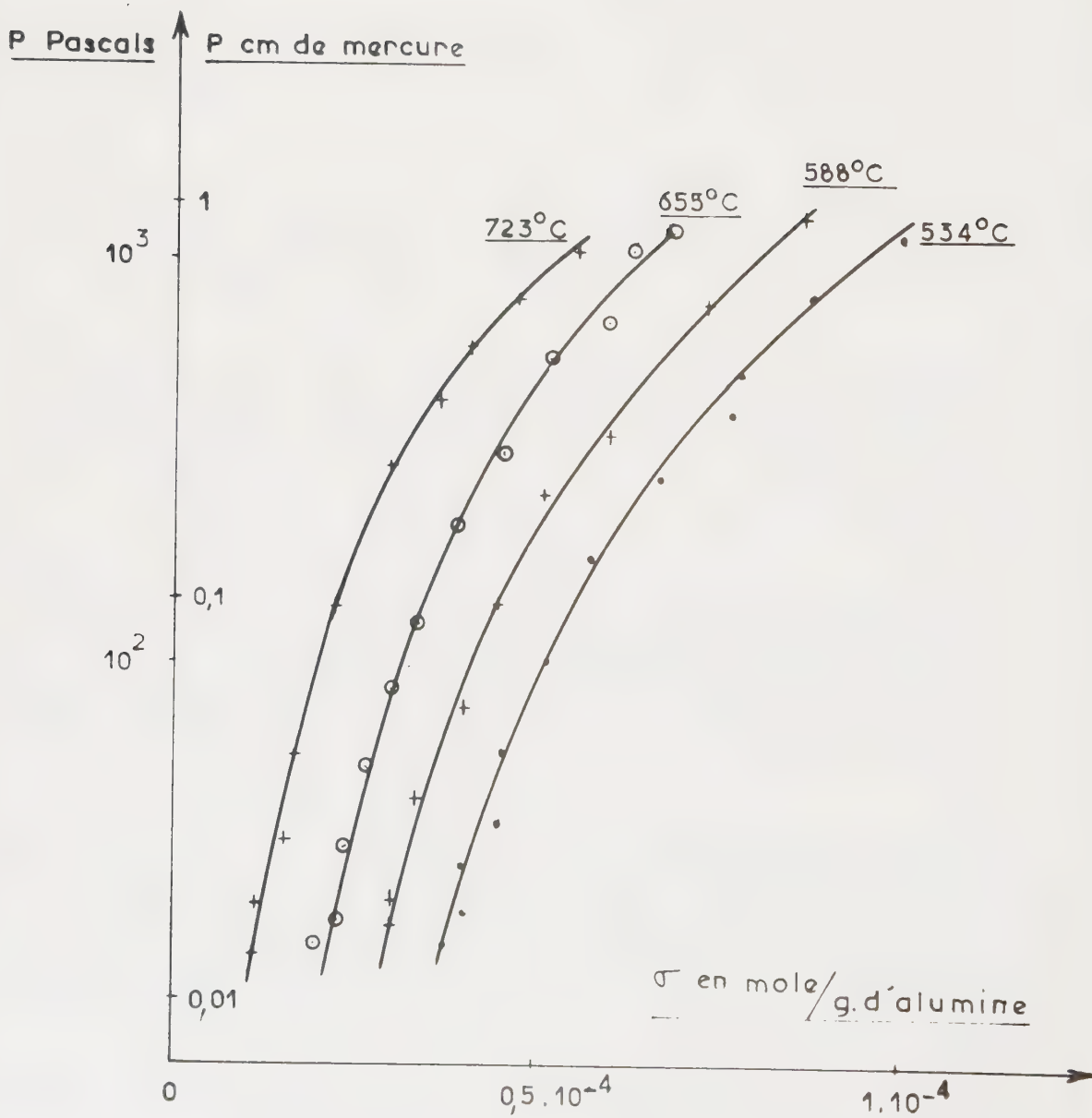


Figure 2 : Isothermes d'adsorption d'eau sur l'alumine θ .

II - Calcul de l'énergie

La réversibilité des isothermes ayant été vérifiée la chaleur d'adsorption de l'eau sur l'alumine déshydratée est déterminée par application de l'équation de CLAPEYRON :

$$\frac{\partial(\text{Log } P)}{\partial(\frac{1}{T})} = - \frac{Q}{R}$$

Afin de respecter la forme différentielle de cette équation, les isothermes ont été construits à des températures aussi rapprochées que possible, compte tenu de la précision des mesures.

La construction des isothermes effectuée en traçant le logarithme de la pression en fonction du poids d'eau chimisorbé σ permet la détermination directe de l'énergie isostérique. Il suffit de mesurer la distance séparant deux isothermes construits à des températures T_1 et T_2 pour une même quantité d'eau chimisorbée.

L'énergie isostérique mesurée en calories est donnée par l'expression :

$$Q = - \frac{R}{J} \frac{\text{Log } P_2 - \text{Log } P_1}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

or $\frac{R}{J} = 2$

$$Q = 2 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\text{Log } P_2 - \text{Log } P_1)$$

$$Q = 4,6 \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} (\log P_2 - \log P_1) \quad \underline{1}$$

L'application de la formule 1 aux trois couples d'isothermes 723°C - 655°C, 655°C - 588°C, 588°C - 534°C donne les résultats consignés dans le tableau I.

	723°C - 655°C	655°C - 588°C	588°C - 534°C
reprise d'eau en mole/g d'alumine	Q Kcal/mole d'eau adsorbée	Q Kcal/mole d'eau adsorbée	Q Kcal/mole d'eau adsorbée
$0,165 \cdot 10^{-4}$	49		
$0,220 \cdot 10^{-4}$	43,5		
$0,280 \cdot 10^{-4}$	37,5	33	
$0,335 \cdot 10^{-4}$	31,5	29	33,5
$0,390 \cdot 10^{-4}$	26,5	26,5	28,5
$0,445 \cdot 10^{-4}$	23,5	23,5	24,5
$0,500 \cdot 10^{-4}$	20	22	21
$0,555 \cdot 10^{-4}$	17,5	20,5	19
$0,610 \cdot 10^{-4}$	15	20	17,5
$0,665 \cdot 10^{-4}$		18,5	16
$0,725 \cdot 10^{-4}$		18	15
$0,780 \cdot 10^{-4}$		17,5	14,5
$0,835 \cdot 10^{-4}$			13,5
$0,890 \cdot 10^{-4}$			13

Tableau I

Les courbes de la figure 3 illustrent le tableau précédent dans les intervalles de température considérés.

Aux erreurs de mesure près, on peut constater que les courbes $Q = f(\sigma)$ se superposent dans le domaine de reprise d'eau étudié. Les variations de l'énergie d'adsorption sont indépendantes de la température et les valeurs trouvées s'échelonnent entre 50 et 13 kilocalories par mole d'eau adsorbée.

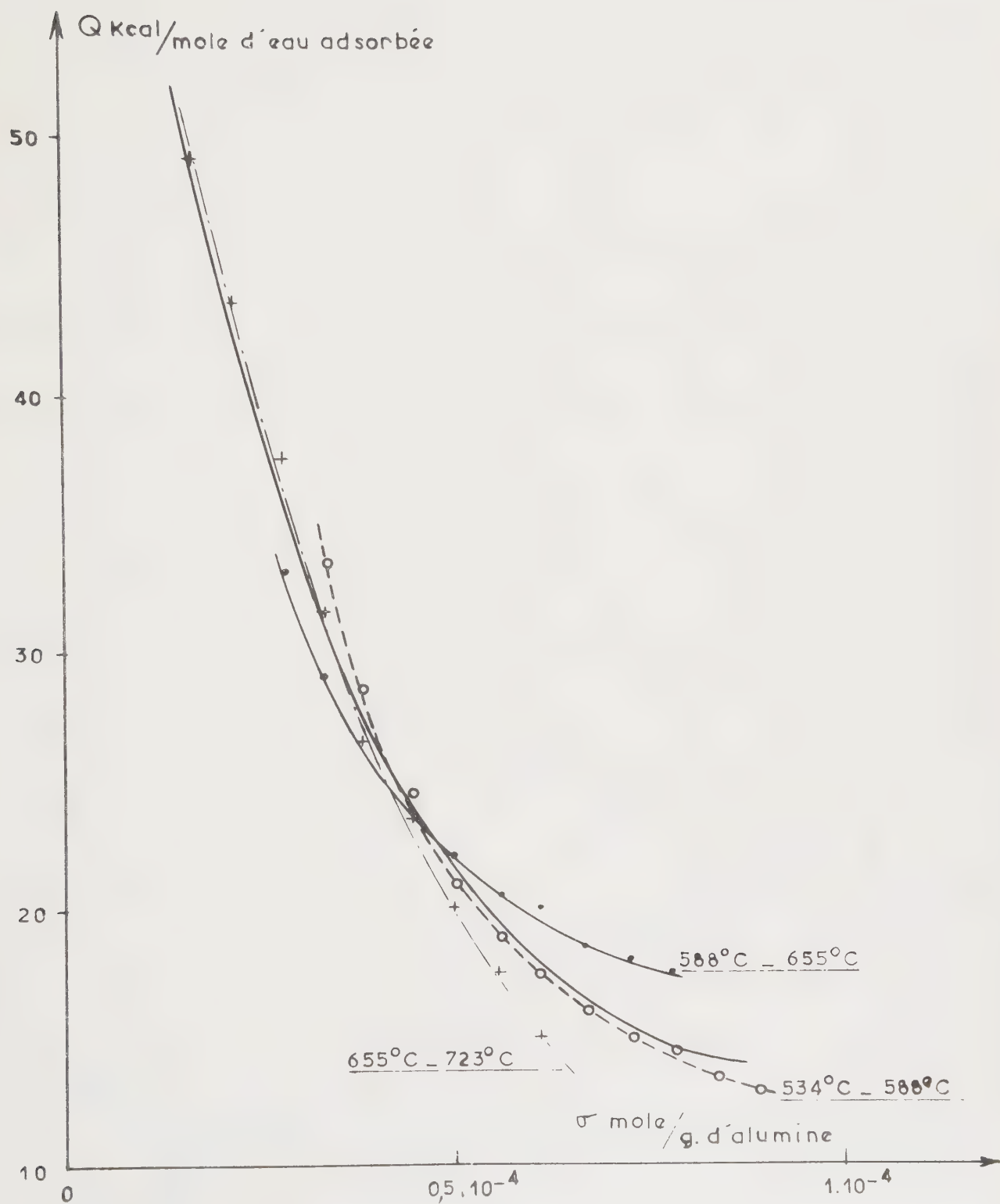


Figure 3 : Variation de l'énergie de chimisorption en fonction du recouvrement.

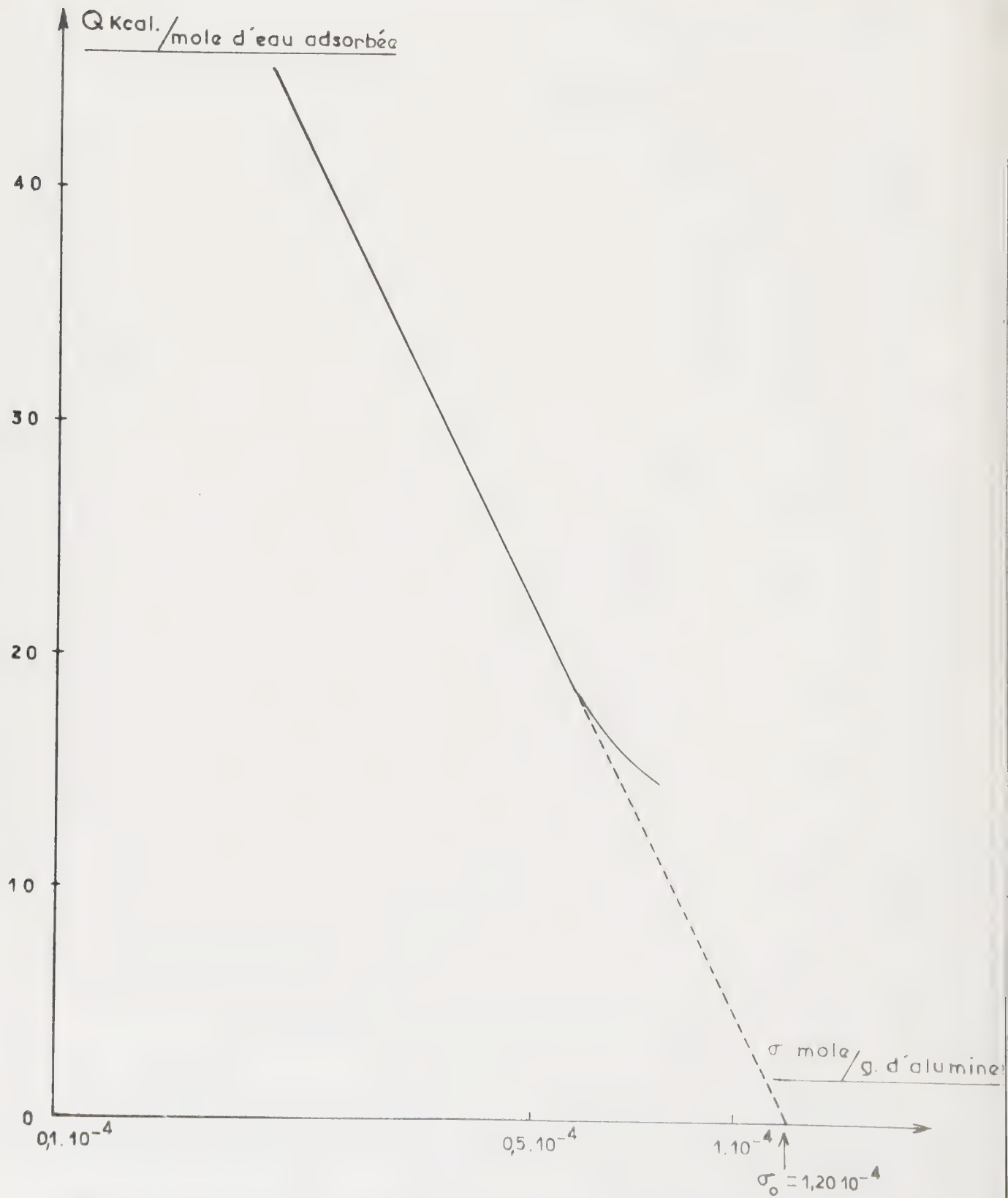


Figure 4 : Variation de l'énergie de chimisorption en fonction du recouvrement

(coordonnées semi-logarithmiques)

La forme de la courbe (voir figure 4) manifeste une décroissance exponentielle de l'énergie produite par les réactions acido-basiques mises en jeu par les sites considérés. Les premières molécules d'eau qui s'adsorbent se fixent sur les sites énergétiquement les plus actifs.

III - Etude des isothermes

Dans un grand domaine d'adsorption de vapeur d'eau, la chaleur isostérique est une fonction linéaire et continue du logarithme du recouvrement (figure 4). Nous pouvons nous référer aux travaux de HASLEY et TAYLOR (29) (30) afin d'étudier le mécanisme de la réaction.

Si nous appelons σ_0 la valeur de la quantité d'eau chimisorbée pour laquelle la chaleur isostérique Q est nulle, nous avons :

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } \sigma_0 - \alpha Q$$

$$\text{avec } \frac{\partial \alpha}{\partial T} = 0 \quad \text{et} \quad \frac{\partial \sigma_0}{\partial T} = 0$$

$$\text{ou} \quad Q = - \frac{1}{\alpha} \text{Log } \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

Or d'après l'équation de CLAPEYRON :

$$Q = - \frac{R}{J} \frac{\partial (\text{Log } P)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

Il vient :

$$\text{Log } \frac{\sigma}{\sigma_0} = 2\alpha \frac{\partial (\text{Log } P)}{\partial \left(\frac{1}{T} \right)}$$

$$\text{ou} \quad \text{Log } \frac{\sigma}{\sigma_0} \partial \left(\frac{1}{T} \right) = 2\alpha \partial (\text{Log } P)$$

Si nous intégrons le long d'un isostère la relation précédente peut s'écrire :

$$\text{Log } \frac{\sigma}{\sigma_0} \left(\frac{1}{T} + k \right) = 2\alpha (\text{Log } P + k')$$

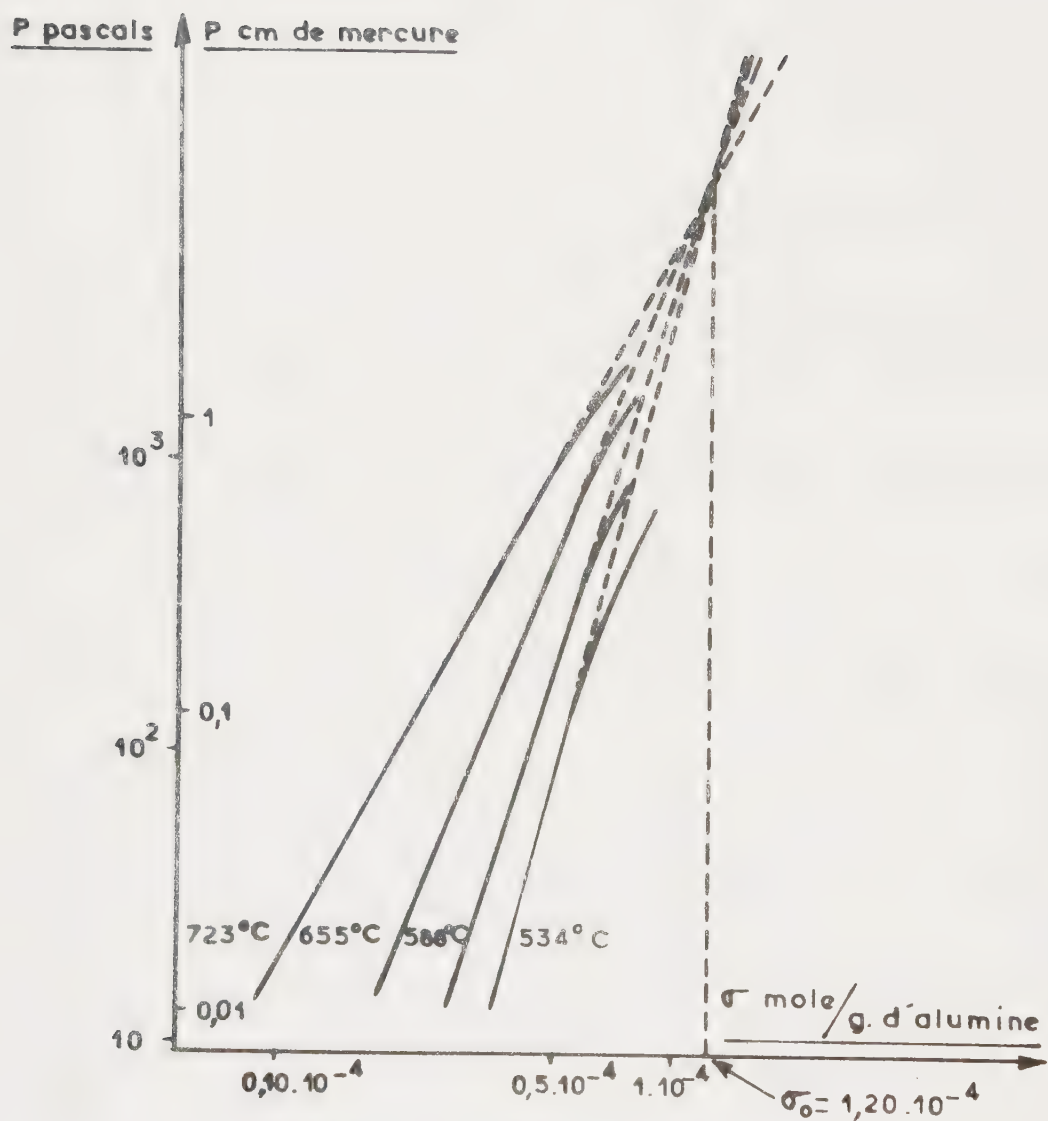


Figure 5 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine en coordonnées logarithmiques.

La constante d'intégration k' est déterminée par la valeur que prend la pression d'équilibre lorsque $\sigma = \sigma_0$

Il vient :

$$\text{Log } P - \text{Log } P_0 = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{1}{T} + k \right) \text{Log } \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

Cette relation doit rendre compte de l'équation des isothermes. Elle se trouve être vérifiée dans notre cas. En effet si nous traçons les isothermes en coordonnées logarithmiques (voir figure 5) ils sont représentés pour une grande partie du recouvrement par des droites qui concourent en un même point. L'abscisse du point de convergence correspond effectivement à $\sigma_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine.

Ce recouvrement limite est comparable, quoique un peu plus faible, au résultat obtenu par la méthode thermogravimétrique (16). Il correspond à un centre actif pour environ $65 \text{ \AA}^2$.

Nous pouvons mesurer le coefficient angulaire n des droites représentant $\text{Log } P$ en fonction de $\text{Log } \sigma$

Les résultats sont consignés dans le tableau II ci-dessous :

T° K	996	928	861	807
$n = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{1}{T} + k \right)$	2,50	3,42	4,31	5,32

Tableau II

Sur la figure 6 sont représentées les variations de n en fonction de $\frac{1}{T}$. La valeur du coefficient angulaire de la droite obtenue permet de calculer une valeur de α . Nous trouvons $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-5}$. Cette valeur est sensiblement identique à celle déterminée à partir de la variation d'enthalpie en fonction du recouvrement (voir figure 4 ; si la chaleur d'adsorption est exprimée en calories $\alpha = 4 \cdot 10^{-5}$).

La constante d'intégration k est égale à $-0,77 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{K}^{-1}$.

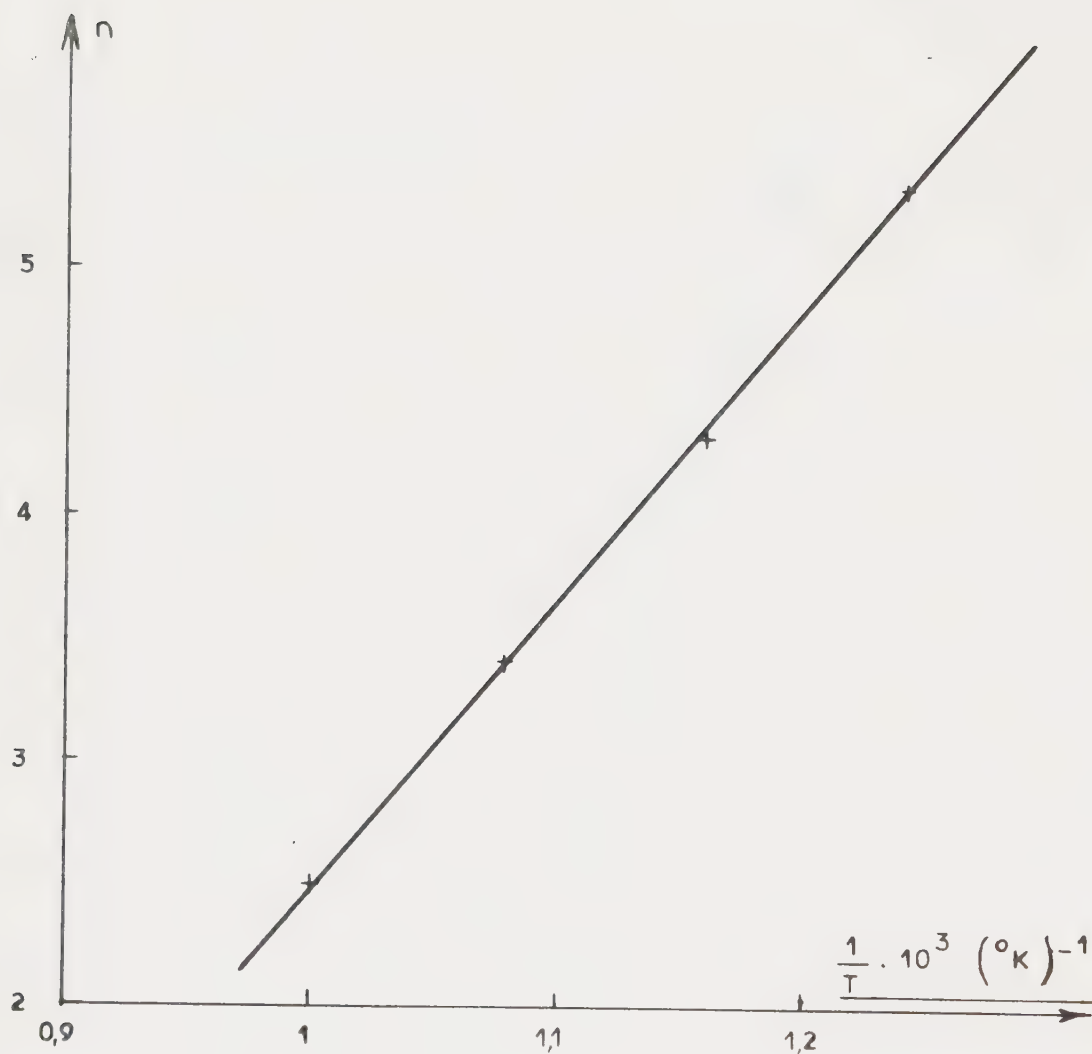


Figure 6 : Variation du coefficient n en fonction de l'inverse de la température.

Si nous posons $k = - \frac{1}{T_0}$, nous obtenons $T_0 = 1300^\circ\text{K}$,

et lorsque T tend vers T_0 , n tend vers zéro quelle que soit la pression de vapeur d'eau. A cette température, il devient impossible de chimisorber par une réaction identique des molécules d'eau à la surface de l'alumine.

L'équation générale des isothermes peut alors s'écrire :

$$\text{Log } \frac{P}{P_0} = \frac{1}{2\alpha} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \text{Log } \frac{\sigma}{\sigma_0}$$

ou

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = K P^{\frac{2\alpha}{1 + \frac{1}{T_0}}}$$

et nous retrouvons l'équation de Freundlich.

La validité de cette équation dans les phénomènes de chimisorption a été expliquée par HASLEY et TAYLOR qui supposent une distribution exponentielle des sites (29) (30).

Soit σ_{0Q} le nombre de sites dont l'énergie d'adsorption est comprise entre Q et $Q + \Delta Q$. Pour cet intervalle nous pouvons considérer que la relation de LANGMUIR est valable (31) :

$$\frac{\sigma_Q}{(\sigma_{0Q} - \sigma_Q) P} = \frac{e^{\frac{Q}{RT}}}{a}$$

ou

$$\frac{\sigma_Q}{\sigma_{0Q}} = \frac{1}{\frac{a}{P} e^{-Q/RT} + 1}$$

Si $N(Q)$ est la fonction de distribution des sites, nous avons dans le cas général :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} N(Q) \frac{\sigma_Q}{\sigma_{0Q}} dQ$$

Dans l'hypothèse considérée la distribution des sites est supposée exponentielle :

$$N(Q) = C e^{-Q/Q_m}$$

d'où

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{C e^{-Q/Q_m} dQ}{\frac{a}{P} e^{-Q/RT} + 1}$$

en posant $z = \frac{a}{P} e^{-Q/RT}$ il vient :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = C R T \left(\frac{a}{P} \right)^{-\frac{RT}{Q_m}} \int_0^{+\infty} \frac{\frac{RT}{Q_m} - 1}{z + 1} dz$$

La valeur de l'intégrale définie est donnée par les tables de constantes (32). Elle est égale à $\pi \operatorname{cosec} \pi R T / Q_m$.

Par conséquent le terme qui précède l'intégrale est le seul qui soit fonction de la pression. On a :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left(\frac{a}{P} \right)^{-\frac{RT}{Q_m}} f(R, T, Q_m)$$

Il est évident que l'équation d'un isotherme peut alors s'exprimer par la relation :

$$\operatorname{Log} \frac{\sigma}{\sigma_0} = + \frac{RT}{Q_m} \operatorname{Log} P + K$$

Ainsi une distribution exponentielle de sites peut être représentée par l'isotherme de Freundlich. Nous avons vu que cette donnée a pour conséquence une distribution exponentielle de l'énergie en fonction du recouvrement. Notons que d'après WOLKENSTEIN (50) (51) nos résultats expérimentaux pourraient s'expliquer également par l'existence d'une interaction entre les différents centres d'activité chimique d'une surface homogène.

Remarquons que l'équation de Freundlich sous la forme $\sigma = A P^{1/n}$ ne rend pas compte du phénomène de chimisorption pour les hautes pressions car en réalité σ tend vers une valeur limite.

Plusieurs modèles d'équations du même type ont été proposés pour rendre compte de la saturation de la surface, en particulier (33) :

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{A P^{1/n}}{1 + A P^{1/n}}$$

Lorsque la pression est faible, cette équation se ramène à l'équation classique de Freundlich. Au contraire si P est plus grand σ tend vers σ_0 . Dans notre cas le nombre restreint de points ne se plaçant pas sur les droites représentatives de Log σ en fonction de Log P ne nous a pas permis de conduire les calculs nécessaires à la vérification de cette formule.

D'après les travaux de SICLET (37) la quantité totale des sites dosables à haute température devrait être de $1,6 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine. Cette valeur serait égale au recouvrement limite σ_0 calculé par l'équation de Freundlich augmenté d'une quantité d'eau adsorbée à énergie constante non déterminable ici par l'expérience. En effet nous sommes limités par la pression de vapeur d'eau saturante admise sur l'échantillon.

C - ADSORPTION D'EAU SUR L'ALUMINE DE STRUCTURE γ

La température de désorption de l'alumine Θ n'a pas d'influence sur les isothermes d'adsorption d'eau à condition qu'elle soit comprise entre 600°C et 1000°C et que la désorption soit poursuivie jusqu'à poids constant (16). Il n'en est pas de même pour l'alumine de structure γ (22). Les isothermes d'adsorption ont été étudiés après déshydratation préalable de l'échantillon à deux températures différentes 560°C et 300°C. La durée de cette déshydratation est de deux heures sous une pression de $5 \cdot 10^{-4}$ millimètre de mercure.

I - Désorption à 560°C

Les isothermes construits pour les températures 560°C, 520°C et 460°C sont représentés sur la figure 7. Il est remarquable d'observer un changement de leur forme dans l'intervalle de reprise d'eau compris entre $0,83 \cdot 10^{-4}$ et $1 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine. Un découpage en deux régions justifiables chacune de l'équation de Clapeyron est nécessaire. On obtient deux branches du spectre d'éner-

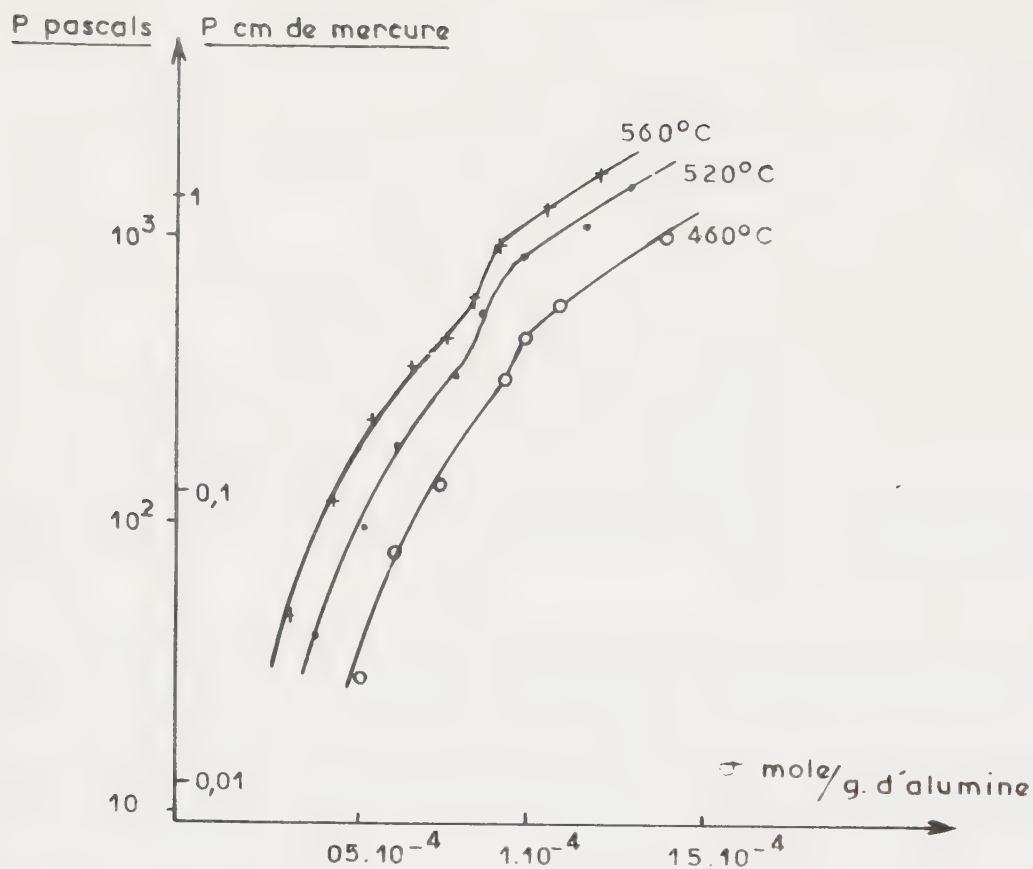
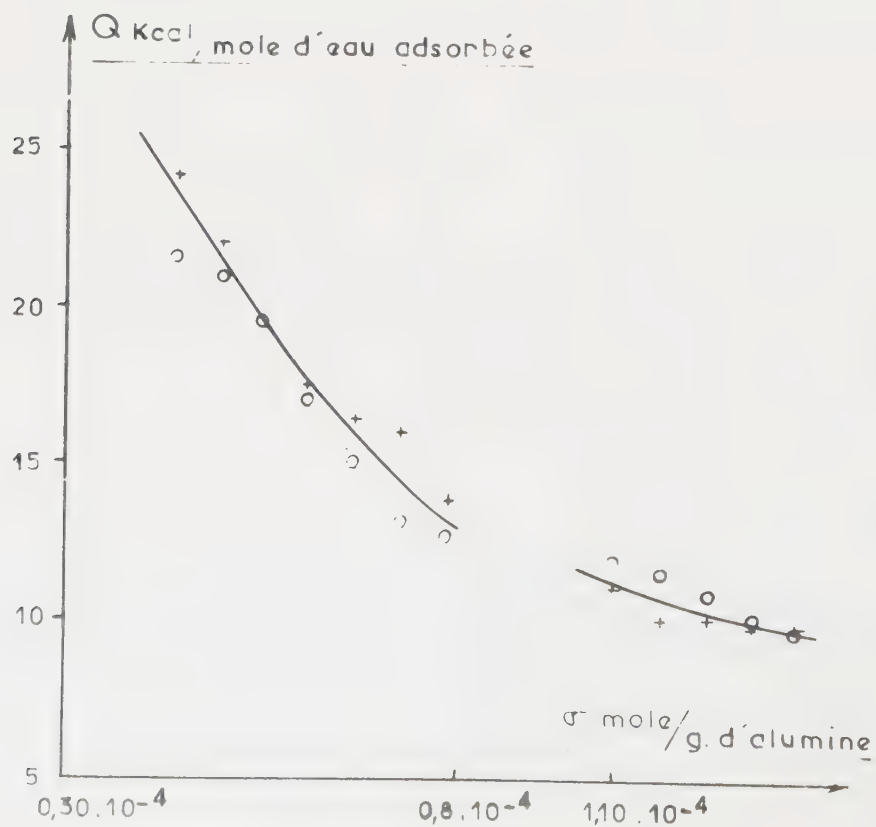


Figure 7 : Isothermes d'adsorption d'eau à haute température sur l'alumine γ .
Désorption à 560°C



gie représenté sur la figure 8 respectivement pour $\sigma < 0,78 \cdot 10^{-4}$ mole et $\sigma > 1 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine. Le premier groupe de centres actifs adsorbe la vapeur d'eau avec une énergie décroissante de 23 à 13 kilocalories par mole d'eau adsorbée tandis que les autres sites manifestent une énergie plus faible, pratiquement constante et égale à 10 kilocalories par mole.

Les résultats sont consignés dans le tableau III.

	560°C - 520°C	520°C - 460°C
σ reprise d'eau en 'mole' / g d'alumine	Q Kilocalories/mole	Q Kilocalories/mole
$0,445 \cdot 10^{-4}$	24,2	21,6
$0,50 \cdot 10^{-4}$	22,2	21
$0,555 \cdot 10^{-4}$	19,2	19,2
$0,61 \cdot 10^{-4}$	17,2	16,8
$0,665 \cdot 10^{-4}$	16,4	15
$0,725 \cdot 10^{-4}$	16,1	13,2
$0,78 \cdot 10^{-4}$	14,1	12,6
Décrochement des isothermes		
$1,01 \cdot 10^{-4}$	11,1	12
$1,055 \cdot 10^{-4}$	10,1	11,4
$1,111 \cdot 10^{-4}$	10,1	10,8
$1,166 \cdot 10^{-4}$	9,6	10
$1,222 \cdot 10^{-4}$	9,6	9,5

Tableau III

Si nous considérons la première partie du spectre la courbe représentative de la chaleur d'adsorption en fonction du logarithme de la quantité adsorbée (figure 9) est une droite d'équation :

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } \sigma_0 - \alpha Q$$

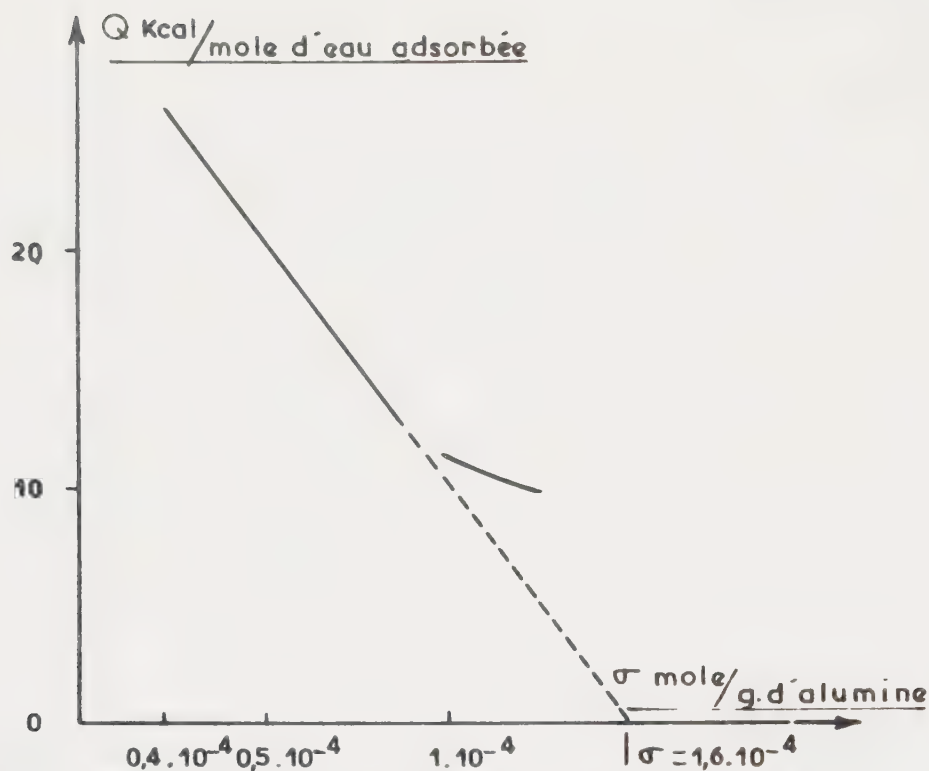


Figure 9 : Chaleur isostérique d'adsorption en fonction du recouvrement.

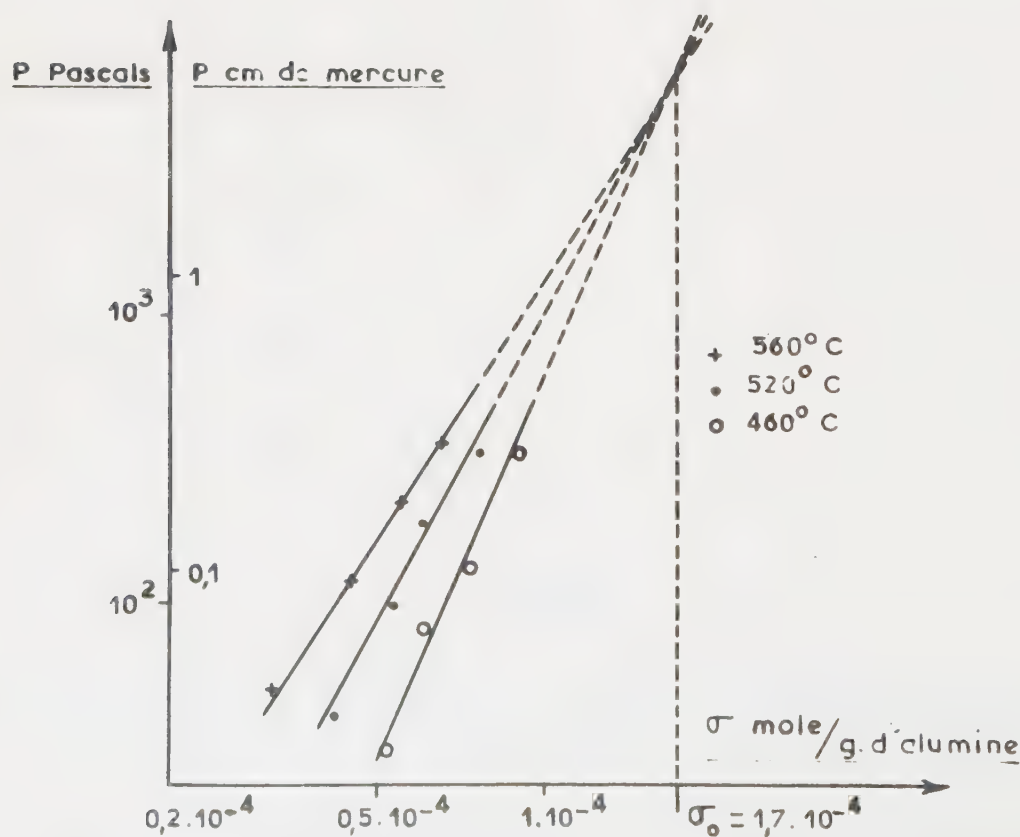


Figure 10 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine γ

Si Q est exprimé en calories, le recouvrement limite théorique σ_0 est égal à environ $1,7.10^{-4}$ mole par gramme d'alumine et $\alpha = 5,8.10^{-5}$. La valeur de ces constantes est confirmée par le tracé des isothermes en coordonnées logarithmiques (figure 10) où nous trouvons pour valeur du recouvrement limite $\sigma_0 = 1,7.10^{-4}$ mole. Comme au paragraphe précédent l'équation de FREUNDLICH donne une bonne représentation du phénomène.

La figure 9 montre cependant qu'au delà de $\sigma = 0,8$ mole/g d'alumine, les valeurs de l'énergie sont beaucoup plus importantes que celles déduites de l'équation de FREUNDLICH. Il est alors logique d'admettre que la saturation de la première série de sites ne correspond pas à la valeur théorique $\sigma_0 = 1,7.10^{-4}$ mole mais plutôt à une valeur du recouvrement plus faible. A partir de $\sigma'_0 = 0,9.10^{-4}$ mole, l'énergie de chimisorption devient pratiquement constante (voisine de 10 kilocalories) dans un domaine assez important et nous sommes alors en présence de la deuxième série de sites. Nous pensons que cette valeur σ'_0 , correspondant à la partie quasi verticale des isothermes, rend compte de la saturation de la première série de sites.

Au-delà de $\sigma = 0,9.10^{-4}$ mole, la surface de l'alumine devient pratiquement homogène vis à vis de la chimisorption. La quantité d'eau chimisorbée varie peu avec la pression d'équilibre. De ce fait la précision des résultats ne permet pas de vérifier si cette seconde série est justiciable de l'équation de LANGMUIR compte tenu de σ'_0 .

II - Désorption à 800°C

Les mesures de chaleur de chimisorption à 605°C, 560°C et 475°C effectuées après déshydratation à 800°C conduisent à des résultats différents. Les points d'inflexion observés sur les isothermes obtenus après désorption à 560°C ne sont plus visibles (figure 11).

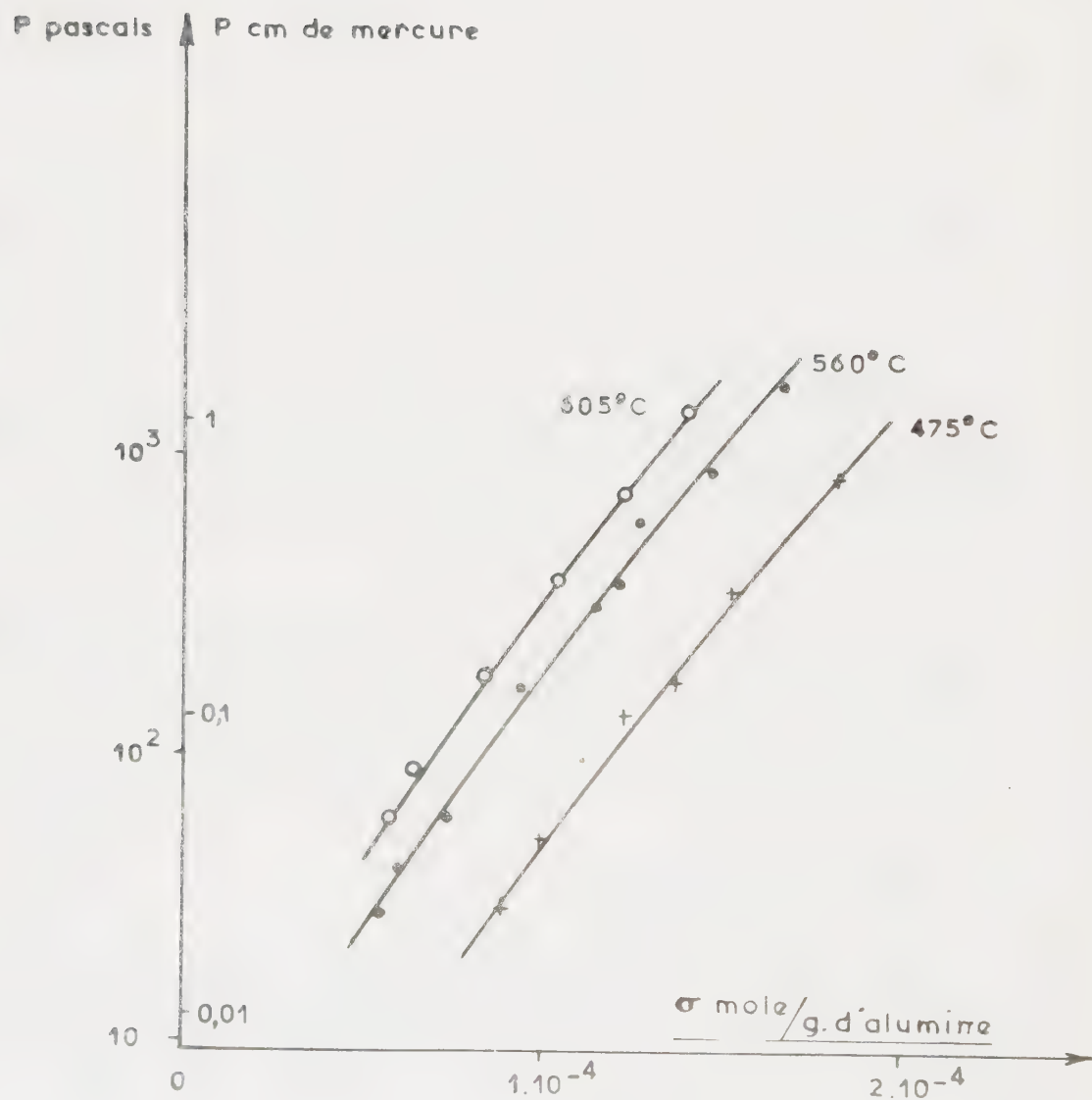


Figure 11 : Isothermes d'adsorption de la vapeur d'eau sur l'alumine
Désorption à 800°C.

L'énergie calculée par la formule de CLAPEYRON décroît de 21 à 17 kilocalories par mole pour des valeurs de reprise d'eau comprises entre $0,67 \cdot 10^{-4}$ et $1,55 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine.

Le tableau IV rassemble les résultats :

	605°C - 560°C	560°C - 475°C
σ reprise d'eau en mole/g d'alumine	Q Kilocalories/mole	Q Kilocalories/mole
$0,670 \cdot 10^{-4}$	21,2	20,5
$0,725 \cdot 10^{-4}$	21	20
$0,780 \cdot 10^{-4}$	20,8	20
$0,835 \cdot 10^{-4}$	20,8	19,7
$0,890 \cdot 10^{-4}$	20	19,5
$0,945 \cdot 10^{-4}$	19,8	19,5
$1,00 \cdot 10^{-4}$	19,4	19,5
$1,055 \cdot 10^{-4}$	19,4	19
$1,110 \cdot 10^{-4}$	19,4	18,5
$1,165 \cdot 10^{-4}$	19,4	18,5
$1,220 \cdot 10^{-4}$	19,4	18,5
$1,275 \cdot 10^{-4}$	19,4	18,5
$1,330 \cdot 10^{-4}$	19,2	18,5
$1,385 \cdot 10^{-4}$	19	18,5
$1,440 \cdot 10^{-4}$	19	18
$1,490 \cdot 10^{-4}$	19	17,5
$1,550 \cdot 10^{-4}$	18,7	17,5

Tableau IV

L'énergie restant pratiquement constante dans tout le domaine de reprise d'eau, les isothermes doivent être justiciables de l'équation de LANGMUIR.

Rappelons brièvement le sens physico-chimique de cette équation . Soit une répartition de sites homogène et une énergie d'adsorption

indépendante du recouvrement. Nous pouvons appliquer la loi d'action de masse à l'équilibre :



avec :

$$k = \frac{\left[\left(S \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \right) \right]}{\left[S \right] \cdot P_{H_2O}} \quad \underline{5}$$

$\left[\left(S \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{H} \end{array} \right) \right]$ désigne l'activité du complexe formé. Cette

quantité est égale au poids d'eau chimisorbé σ multiplié par le coefficient d'activité du complexe.

$\left[S \right]$ est l'activité des centres accepteurs. Cette valeur est égale à $(\sigma_0 - \sigma) \cdot f_S$, si σ_0 représente la quantité totale des centres actifs par gramme d'alumine et f_S le coefficient d'activité du centre actif.

P_{H_2O} est la pression de la vapeur d'eau dans la phase gazeuse à l'équilibre.

Nous supposons que les coefficients d'activité sont indépendants des concentrations. Cette hypothèse est légitime car les centres actifs sont peu nombreux sur la surface. Le coefficient k est alors déterminé à une constante près.

Compte tenu des définitions précédentes l'équation 5 s'écrit :

$$K = \frac{\sigma}{(\sigma_0 - \sigma) P} \quad \underline{6} \quad \text{ou} \quad \frac{P}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0} P + \frac{1}{K \sigma_0} \quad \underline{7}$$

Cette dernière relation est l'équation de LANGMUIR.

Si à partir des valeurs de P et σ données par les isothermes (figure 11), nous traçons le diagramme $\left(\frac{P}{\sigma}, P \right)$ nous obtenons un réseau de trois droites parallèles (figure 12). Le recouvrement total σ_0

donné par l'inverse du coefficient angulaire des droites est égal à $2 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine, soit 3,6 milligrammes d'eau.

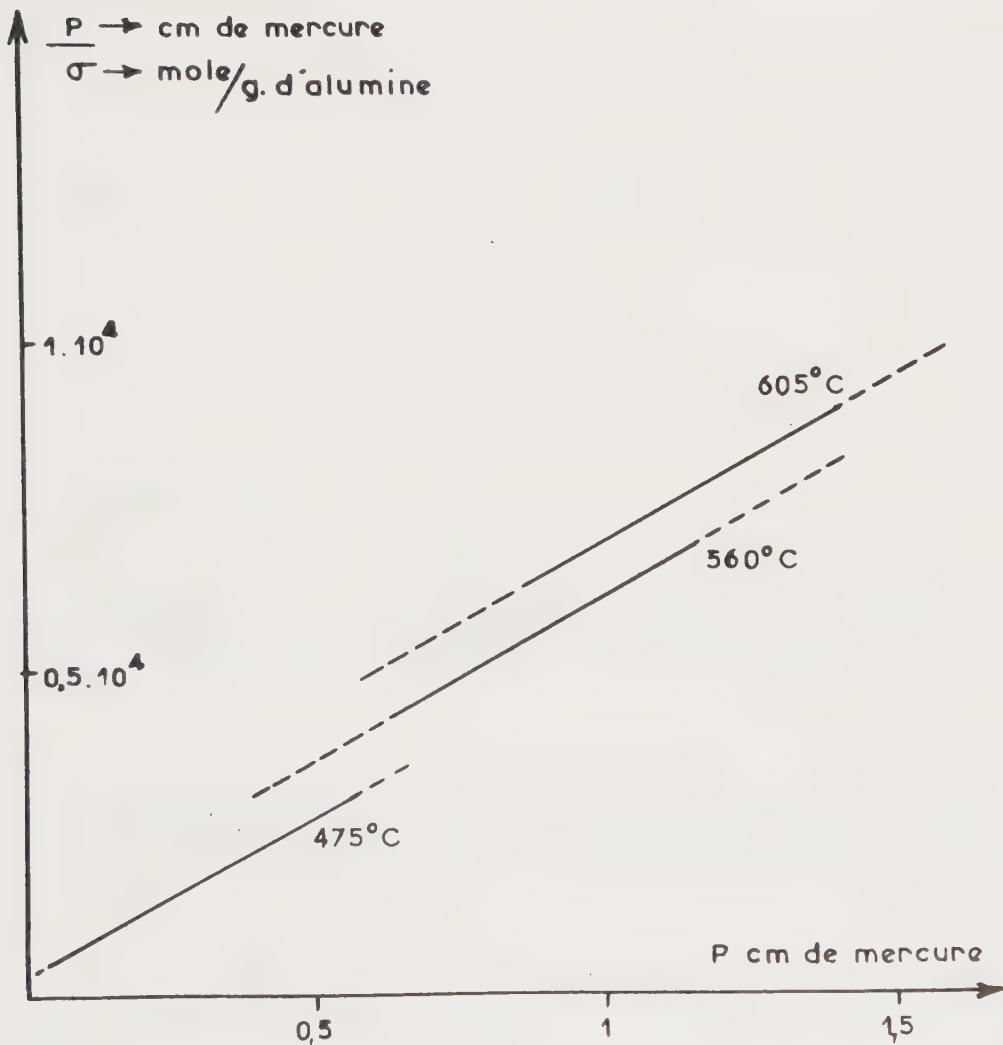


Figure 12 : Vérification de l'équation de LANGMUIR. Diagramme $\frac{P}{\sigma}$ en fonction de P .

III - Conclusions

Nous constatons ainsi que des essais identiques effectués sur l'alumine γ fournissent des résultats différents de ceux obtenus avec l'alumine θ

Si le schéma d'adsorption des molécules d'eau sur les centres acides de l'alumine θ peut s'appliquer à l'alumine γ , il semble que, suivant les conditions de température et de pression, on ait affaire à des surfaces de propriétés chimiques différentes. En première approximation, pour une température de désorption de 560°C , on peut admettre que l'on est en présence successivement de deux structures superficielles γ_1 et γ_2 correspondant respectivement aux deux régions distinctes manifestées par les isothermes d'adsorption.

L'influence de la température de désorption avait été montrée précédemment par OBLAD et Collaborateurs (22). La disparition du point singulier des isothermes au cours de chauffages à 800°C indique bien que le nombre et la nature des centres acides de l'alumine sont liés à la structure cristalline du solide et principalement à celle voisinant la surface. Nous avons vérifié que l'oxyde d'abord déshydraté à 800°C , puis mis en présence de vapeur d'eau et déshydraté de nouveau à 560°C se comportait rigoureusement comme une alumine déshydratée seulement à 560°C . Le phénomène décrit plus haut est donc réversible et la teneur en eau des couches superficielles apparaît comme un paramètre important.

Des examens aux rayons X n'ont pas permis de déceler un changement de structure. La radiocristallographie n'est donc pas suffisante pour manifester des évolutions mises en évidence par chimisorption.

CHAPITRE IV

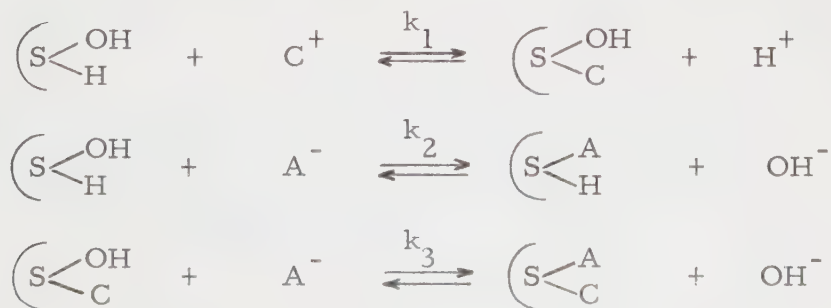
ETUDE DES COMPOSES CHIMIQUES SUPERFICIELS DE L'ALUMINE

A - INTRODUCTION

Dans ce chapitre après avoir décrit brièvement les procédés de préparation d'une alumine dont les centres "acide protonique" sont neutralisés par une base non volatile, nous ferons une étude comparative entre les propriétés des complexes ainsi formés et celles du matériau de départ (28) (34).

Le produit mis en oeuvre est l'alumine de structure Θ étudié dans le chapitre précédent. Le traitement chimique par des ions métalliques en vue d'obtenir un complexe superficiel a été réalisé suivant des méthodes mises au point par MICHOU-SAUCET (35) et SICLET (53) (37).

D'après ces auteurs, les sites de Lewis neutralisés par l'eau sont capables, en solution aqueuse, d'échanger un proton avec un ion métallique. Ces mêmes sites fonctionnent également comme échangeurs anioniques.



B - PREPARATION DES COMPLEXES ALUMINE-CUIVRE

Le complexe cuivrique est préparé par immersion de 1 gramme d'alumine dans 25 cm^3 de solution d'acétate de cuivre $7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$. Après agitation pendant une quinzaine de minutes, la suspension est centrifugée. L'élimination du liquide intermicellaire est réalisée par lavage à l'eau permutée et dégazée. L'alumine est ensuite séchée à 100°C .

La quantité de cuivre chimisorbé est dosée par un agent complexant (Sel disodique de l'acide éthylène di-amine tétra-acétique ou EDTA) en présence de murexide comme indicateur (35). Le poids de cuivre fixé sur l'alumine Θ est alors égal à 6,5 milligrammes soit $1,02 \cdot 10^{-4}$ mole par gramme d'alumine.

Le dosage potentiométrique des ions chlore révèle la mise en solution complète de cet anion. Il n'a pas été possible de déterminer la quantité d'ions acétate chimisorbés sur l'alumine.

Remarque

Le tableau V rend compte de la quantité de cuivre fixé pour un gramme d'alumine de structure γ avant et après lavage à l'eau permutée et dégazée, pour deux concentrations de la solution d'acétate de cuivre :

concentration solution d'acétate de cuivre	poids de cuivre fixé avant lavage en mole/g d'alumine	poids de cuivre fixé après lavage en mole/g d'alumine
$7,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$2,20 \cdot 10^{-4}$	$1,73 \cdot 10^{-4}$
$3,75 \cdot 10^{-2} \text{ M}$	$1,50 \cdot 10^{-4}$	$1,10 \cdot 10^{-4}$

Tableau V

La fixation du cuivre plus importante sur l'alumine γ est en accord avec les résultats du chapitre précédent où les mesures de chimisorption ont mis en évidence un nombre de sites plus important sur l'alumine γ que sur l'alumine Θ .

C - ETUDE DU COMPLEXE CUIVRIQUE DE L'ALUMINE Θ

Comme le matériau initial, le produit complexé au cuivre est déshydraté à 800°C jusqu'à poids constant sous une pression de 5.10^{-4} millimètre de mercure. Malgré le séchage préalable à 100°C le matériau contient beaucoup d'eau, provenant du protocole de préparation. Au cours du chauffage, entre 100 et 150°C , on constate un départ d'eau très important. La montée de température devra être lente et un tampon de laine de quartz est indispensable afin de maintenir en place l'échantillon d'alumine.

La figure 13 représente trois isothermes d'adsorption d'eau respectivement à 584°C , 537°C , 490°C , ainsi que deux isothermes correspondant au matériau initial. Nous pouvons ainsi faire la comparaison des deux produits.

Le parallélisme des trois droites obtenues signifie que la chaleur isostérique d'adsorption est constante. Les isothermes étant réversibles, la formule de CLAPEYRON est appliquée aux deux couples d'isothermes 584°C - 537°C et 537°C - 490°C .

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau VI.

σ reprise d'eau en mole par gramme d'alumine	Q Kcal/ mole	Q Kcal/ mole
$0,555.10^{-4}$	27,3	
$0,665.10^{-4}$	27,4	
$0,725.10^{-4}$	27,5	30
$0,780.10^{-4}$	27,6	29,2
$0,890.10^{-4}$	27,5	28,8
$1,0.10^{-4}$	27,6	29,2
$1,11.10^{-4}$	27,6	29,5

Tableau VI

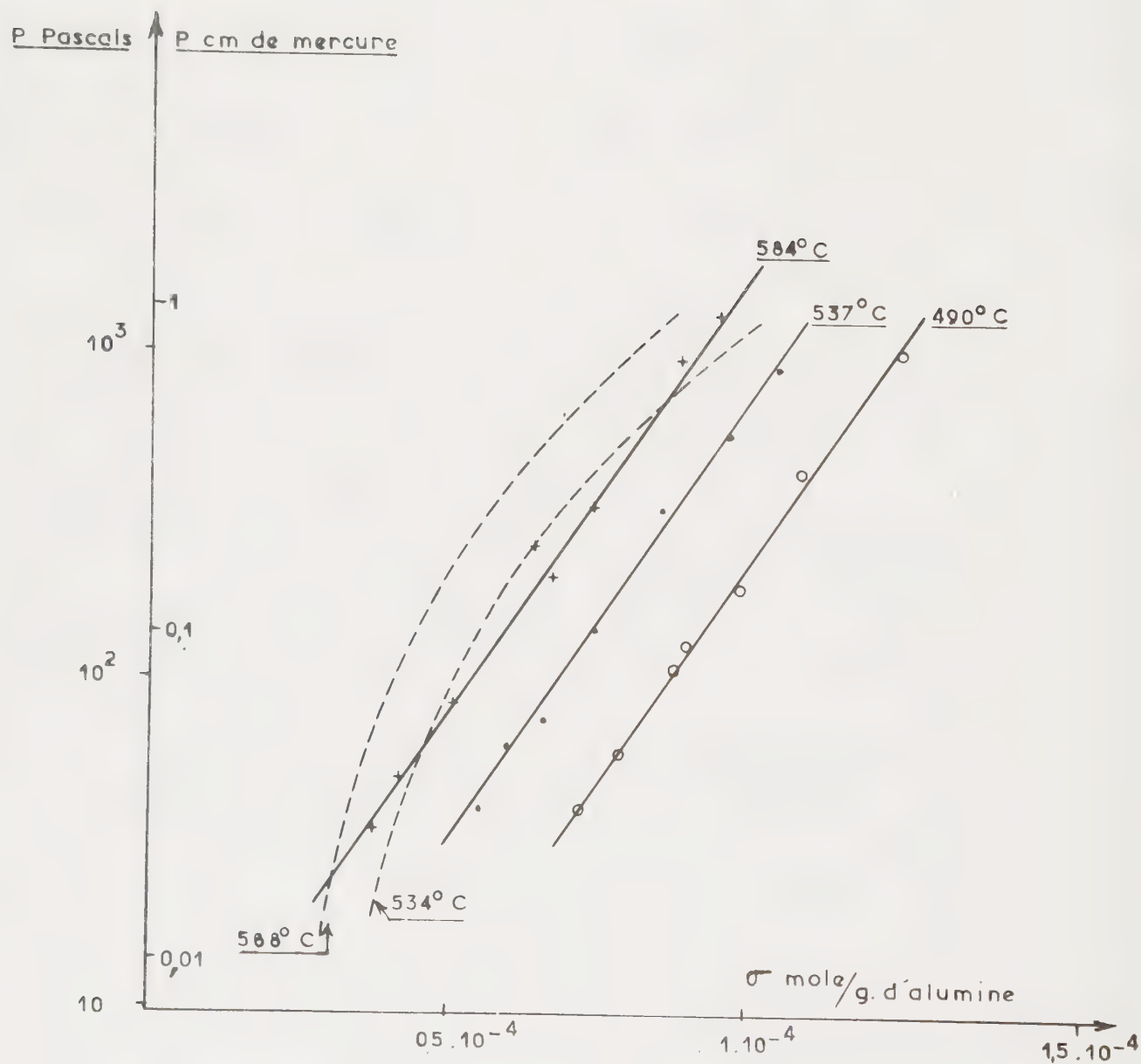


Figure 13 : Isothermes d'adsorption d'eau sur l'alumine θ complexée au cuivre.
Comparaison avec deux isothermes de l'alumine initiale.

Aux erreurs de mesure près, on peut considérer que l'énergie d'adsorption de l'eau sur l'alumine complexée est constante.

Sa valeur moyenne est :

$$Q = 28,5 \text{ Kcal/mole}$$

La figure 14 permet de comparer le spectre d'énergie de l'alumine complexée (courbe n° 1) avec celui de l'alumine de départ (courbe n° 2).

D - INTERPRETATION DES RESULTATS. MECANISME DE L'ADSORPTION

Nous supposons que la fixation d'ions cuivriques se fait sur les centres d'acidité protonique.

La quantité de cuivre chimisorbé sur l'alumine est de $1,02.10^{-4}$ mole par gramme d'alumine. Le nombre total de sites dosables par la vapeur d'eau étant de $1,20.10^{-4}$ mole par gramme d'alumine (voir chapitre précédent) le recouvrement des centres actifs par le cuivre est de l'ordre de 80 %. Dans ces conditions, l'alumine n'étant que partiellement cuivrée, nous ne pouvons savoir à priori si le cuivre est fixé sur les sites adsorbant la vapeur d'eau avec une forte énergie (partie exponentielle du spectre d'énergie) ou sur les sites qui correspondent à une énergie très faible (inférieure à 15 Kcal/mole). Il est possible également d'envisager une répartition statistique des atomes de cuivre, tous les centres d'acidité protonique jouant des rôles identiques. Cette hypothèse est légitimée par les travaux de SICLET (37). Cet auteur a, en effet, pu déterminer dans d'autres conditions une constante d'équilibre correspondant à la formation du complexe alumine-cuivre dans un grand domaine de concentration.

Nous supposons tout d'abord que le cuivre est fixé sur les sites adsorbant la vapeur d'eau avec une grande énergie. Dans ce cas, les isothermes relatifs à l'alumine cuivrée pour de faibles recouvrements en eau rendent compte uniquement des sites cuivrés.

L'énergie étant constante, les isothermes doivent satisfaire à l'équation de LANGMUIR :

$$\frac{P}{\sigma} = \frac{1}{\sigma_0} P + \frac{1}{K \sigma_0}$$

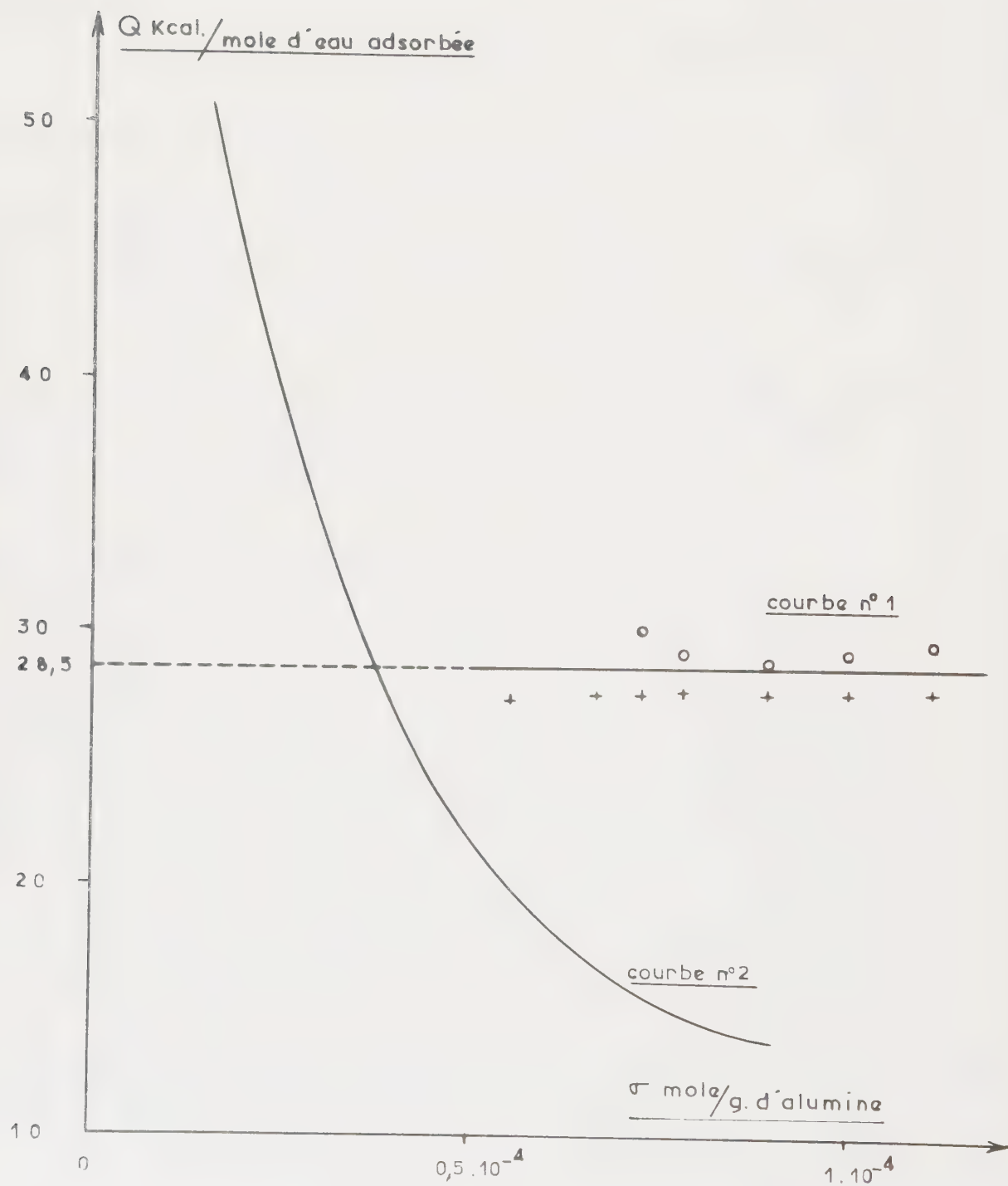


Figure 14 : Courbe n° 1 — Spectre d'énergie de l'alumine complexée
Courbe n° 2 — Spectre d'énergie de l'alumine initiale.

A partir des valeurs de P et σ données par les isothermes, nous pouvons calculer la valeur du recouvrement limite σ_0 . Ce calcul n'est valable que si l'on utilise les intervalles de pression et de reprise d'eau pour lesquels la chaleur isostérique d'adsorption a pu être calculée (P compris entre 5.10^{-2} et 1 cm de mercure, σ compris entre 0,5 et 1.10^{-4} mole. Voir figure 13).

Nous obtenons $\sigma_0 = 1,1.10^{-4}$ mole. Cette valeur est sensiblement égale au nombre d'équivalent de cuivre ($1,02.10^{-4}$ mole). Nous pouvons donc admettre que les sites adsorbent une molécule d'eau suivant l'équation :



Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats thermogravimétriques de LENOIR (16). En effet cet auteur observe une chimisorption d'eau plus importante (3,4 mg d'eau soit $1,9.10^{-4}$ mole/g d'alumine) et admet qu'à la limite, la fixation de la vapeur d'eau se fait en raison de deux molécules d'eau pour un atome de cuivre chimisorbé. Il est vrai que ces résultats sont difficilement comparables, les conditions expérimentales et le processus de fixation des ions cuivre étant différents. De plus, dans notre cas, la saturation des centres d'acidité protonique est incomplète alors que pour LENOIR la présence d'atomes de cuivre interstitiels peut augmenter la quantité de vapeur d'eau chimisorbée.

Nous pourrions maintenant supposer que le cuivre est fixé préférentiellement sur les sites qui adsorbent l'eau à énergie sensiblement constante. A une pression donnée, la reprise d'eau serait la somme d'une part de l'eau adsorbée avec une forte énergie sur les 20 % de sites non cuivrés et d'autre part de l'eau adsorbée par le complexe superficiel aluminium-cuivre. Comme il n'est pas possible expérimentalement de construire des isothermes pour des valeurs de σ inférieures à $0,25.10^{-4}$ mole (20 % du recouvrement total des sites) l'hypothèse précédente n'a pu être vérifiée.

Dans le cas où nous supposons une répartition statistique des atomes de cuivre sur tous les centres d'acidité protonique, nous ne possédons aucun moyen permettant d'évaluer la contribution des 20 % de sites non cuivrés à la chaleur isostérique d'adsorption. Toutefois, étant donné la proportion importante de sites cuivrés, nous pouvons considérer que la chimisorption du cuivre rend la surface de l'alumine homogène vis à vis de la chimisorption de l'eau à haute température.

Un autre phénomène important vient compliquer l'interprétation des résultats. Par chauffage prolongé à 800°C nous constatons une évolution des échantillons d'alumine cuivrée qui se traduit par un déplacement des isothermes. Si nous utilisons le même échantillon pour plusieurs essais, les poids d'eau adsorbée diminuent et le spectre d'énergie de chimisorption tend progressivement vers celui de l'alumine de départ. Une attaque nitrique du produit indique une diminution du cuivre dosable à la surface de l'alumine. Ce phénomène sera étudié dans la 2ème partie de ce travail.

E - INFLUENCE DU TAUX D'HYDRATATION DE L'ALUMINE SUR LA FORMATION DES COMPOSES CHIMIQUES SUPERFICIELS

Dans les paragraphes précédents, nous avons pu comparer les propriétés des complexes superficiels de l'alumine avec celles du matériau de départ. Nous allons maintenant mettre en évidence l'influence d'une déshydratation préalable de l'alumine Θ , totale ou partielle, sur la formation des composés métalliques superficiels.

L'alumine est mise en contact avec la solution de sels cuivriques immédiatement après le refroidissement consécutif à un traitement thermique, ceci dans les mêmes conditions opératoires que pour l'alumine de départ. Nous avons également comparé les effets de ce traitement à ceux d'une compression à froid. Le tableau VII fait état de l'évolution progressive des propriétés de surface du solide. Les mêmes résultats sont obtenus par traitement thermique aussi bien sous pression réduite que dans l'air.

Nature du prétraitement effectué sur l'alumine	Nature de la solution de sels cuivriques	Cuivre fixé en mole /g d'alumine
1 - Alumine de départ	Acétate de Cu $7,5 \cdot 10^{-2}$ M	$1,1$ à $1,25 \cdot 10^{-4}$
chauffage 5 h 100°C	" "	$1,1$ à $1,25 \cdot 10^{-4}$
chauffage 2 h 300°C	" "	$1,1$ à $1,25 \cdot 10^{-4}$
chauffage 5 h 500°C	" "	$2,05 \cdot 10^{-4}$
chauffage 2 h 800°C	" "	$2,52 \cdot 10^{-4}$
chauffage 5 h 500°C	" "	$2,50 \cdot 10^{-4}$
2 - Compression à froid		
4 tonnes/cm ²	" "	$1,60 \cdot 10^{-4}$
7 tonnes/cm ²	" "	$1,70 \cdot 10^{-4}$
3 - Alumine de départ	Acétate de Cu $3,75 \cdot 10^{-2}$ M	$0,95 \cdot 10^{-4}$
chauffage 4 h 800°C	" "	$2,20 \cdot 10^{-4}$
4 - Alumine de départ	Sulfate de Cu $5 \cdot 10^{-2}$ M	$0,80 \cdot 10^{-4}$
chauffage 3 h 800°C	" "	$1,50 \cdot 10^{-4}$

Tableau VII

En admettant que la compression ait pour effet d'échauffer superficiellement les grains d'alumine (38) l'accroissement de la quantité de cuivre fixé, après chauffage ou compression, peut s'expliquer soit par une déshydratation plus ou moins complète de l'alumine, soit par la formation de lacunes à la surface de l'oxyde (37). L'exposition à l'air humide pendant deux jours de l'alumine chauffée à 800°C a pour effet de ramener le poids de cuivre adsorbé à $1,60 \cdot 10^{-4}$ mole/g d'alumine. De même le fait d'humecter immédiatement l'oxyde chauffé par une petite quantité

d'eau réalise une "normalisation" suffisante de la surface pour l'obtention d'un taux normal de fixation.

Ces résultats expérimentaux impliquent la création de nouveaux sites à la surface de l'oxyde. Il est possible de différencier ces centres d'adsorption de ceux mis en évidence expérimentalement dans les précédents chapitres. SICLET (36) a en effet montré que les constantes de formation du complexe cuivré correspondant aux sites supplémentaires créés par chauffage sont plus grandes que celles relatives aux sites initiaux de l'alumine.

Nous avons effectué des cycles d'adsorption-désorption d'eau à haute température sur le nouveau composé superficiel. Le complexe cuivrique du deuxième type paraît incapable de chimisorber la vapeur d'eau dans les mêmes conditions que le complexe du premier type. En effet les prises de poids sont égales à celles calculées sur l'alumine complexée sans traitement thermique préalable pour les mêmes pressions d'équilibre.

Il semble donc logique d'admettre qu'un traitement thermique poussé conduise à une structure lacunaire d'oxyde permettant au cuivre, tout au moins en surface, de donner des composés d'insertion. Ainsi s'expliqueraient d'une part la stabilité de ce complexe, d'autre part sa non participation aux propriétés chimiques de l'alumine (Isothermes d'adsorption d'eau).

DEUXIEME PARTIE

Evolution des complexes superficiels par
traitement thermique

CHAPITRE I

INTRODUCTION - GENERALITES

Cette étude est effectuée sur l'alumine de structure θ dont une partie des centres actifs a été complexée par du cuivre (48). Le complexe est préparé par immersion de l'oxyde pulvérulent dans une solution de sulfate de cuivre.

Les ions cuivre chimisorbés sont échangeables par des ions H^+ (37) selon l'équilibre :



Le lavage par une solution légèrement acide élimine totalement le cuivre adsorbé par déplacement de l'équilibre précédent vers la gauche. Aucun ion aluminium n'est mis en solution. Au contraire si l'alumine cuivrée est préalablement chauffée à des températures supérieures à $600^\circ C$ pendant plusieurs heures, la libération des atomes de cuivre par attaque chimique nécessite une dissolution partielle de l'alumine.

Nous verrons par la suite que la quantité d'aluminium dissoute nécessaire pour récupérer la totalité du cuivre chimisorbé correspondrait à une épaisseur moyenne d'alumine voisine de $2 \text{ \AA}$. Cette grandeur, comparable aux rayons atomiques des éléments Al et O, ne permet pas d'imaginer la dissolution des grains d'alumine par couches successives.

Nous envisagerons, comme premier stade de la dissolution, la formation de cavités hémisphériques ou coniques. De plus nous montrerons que les premiers ions aluminium dissous correspondent aux centres actifs responsables de la chimisorption. En effet un échantillon d'alumine préalablement traité par une solution acidifiée de manière à n'enlever que quelques ions aluminium est incapable de chimisorber du cuivre dans des proportions normales.

Enfin nous vérifierons que, si un chauffage prolongé a pour conséquence de rendre non échangeable le cuivre adsorbé, il ne peut s'agir d'une variation d'énergie de la liaison site actif - atome de cuivre. En effet, après traitement thermique de l'alumine cuivrée, il est possible de refixer des atomes de cuivre jusqu'à concurrence de la quantité maximum chimisorbable.

Compte tenu de ces données expérimentales, il apparaît que l'atome de cuivre primitivement lié à un centre actif diffuse à partir de sa position d'origine. Cette diffusion est étudiée à l'aide d'une méthode d'attaque chimique. L'alumine cuivrée est traitée par des solutions acides de faible concentration favorisant une dissolution ménagée du matériau. A chaque étape de la dissolution, on dose le cuivre et l'aluminium dans la phase liquide. L'analyse théorique du problème est effectuée par application des lois de FICK.

Dans le cas d'une diffusion linéaire la variation de la concentration C d'une substance diffusante, en fonction du temps t et de la distance x , est (2ème loi de FICK) :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad 8$$

D est le coefficient de diffusion supposé constant.

Dans une substance isotrope, D est indépendant de la direction et les équations de diffusion correspondant aux symétries axiale et sphérique s'écrivent :

$$\text{plan} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad 9$$

$$\text{espace} \quad \frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad 10$$

D est une constante, r est le rayon de diffusion.

Une solution de la forme $C = h(t) e^{-r^2/4Dt}$ peut être trouvée pour les équations différentielles précédentes.

$$\begin{array}{ll} \text{- Diffusion dans une direction} & C = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} e^{-x^2/4Dt} \quad \underline{11} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{- Diffusion à symétrie axiale} & C = \frac{\beta}{t} e^{-r^2/4Dt} \quad \underline{12} \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{- Diffusion à symétrie sphérique} & C = \frac{\gamma}{t^{3/2}} e^{-r^2/4Dt} \quad \underline{13} \end{array}$$

Si les sites responsables de la chimisorption sont répartis de manière homogène, la fixation du cuivre sur l'alumine correspond à une surface de 145 Å^2 pour un atome de cuivre. Or la surface moyenne occupée par un atome d'aluminium est voisine de 8 Å^2 (surface spécifique $50 \text{ m}^2/\text{g}$ - densité de l'alumine 3,6). Donc un atome d'aluminium sur 18 joue le rôle de centre actif et les atomes de cuivre chimisorbés peuvent être considérés comme des particules isolées. Dans ces conditions, les équations mentionnées ci-dessus ne peuvent pas donner la distribution de la concentration de la substance diffusante mais seulement la probabilité pour un certain déplacement de la particule. FÜRTH (39) (40) a montré que, dans le cas d'une diffusion dans une seule direction, la probabilité de présence d'une particule isolée entre les distances x et $x + dx$ est fournie par la formule :

$$W(x) dx = \frac{1}{2 \sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt} dx \quad \underline{14}$$

Cette expression est identique à celle qui donne les valeurs de la concentration pour une diffusion dans une seule direction (équation 11).

Pour un déplacement dans un plan, les calculs sont conduits de la même manière. Si x et y sont les coordonnées rectangulaires dans le plan, les deux fonctions de probabilité $W(x)$ et $W(y)$ sont :

$$W(x) dx = \frac{1}{2 \sqrt{\pi D t}} e^{-x^2/4Dt} dx \quad \underline{15}$$

$$W(y) dy = \frac{1}{2 \sqrt{\pi D t}} e^{-y^2/4 D t} dy \quad \underline{16}$$

Puisque les deux directions x et y sont indépendantes, la probabilité totale pour un déplacement avec $r^2 = x^2 + y^2$ est alors donnée par :

$$W(x) dx \cdot W(y) dy = \frac{1}{4 \pi D t} e^{-r^2/4 D t} dx dy \quad \underline{17}$$

expression identique à l'équation générale de la diffusion dans le cas d'une diffusion à symétrie axiale (équation 12).

Un raisonnement analogue nous permettrait de montrer que la probabilité pour un déplacement dans un système à symétrie sphérique est régie par une expression identique à celle de la formule 13.

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

A - PREPARATION DU COMPLEXE ALUMINE-CUIVRE

L'alumine est mise en suspension dans une solution de sulfate de cuivre 4.10^{-2} M à raison de 1 gramme de produit pour 25 cm^3 de solution. Au bout du temps nécessaire à l'équilibre des réactions, les phases solide et liquide sont séparées par centrifugation. La quantité de cuivre chimisorbé est déterminée par différence entre la concentration de la solution initiale et celle du surnageant.

Le culot de centrifugation où l'alumine est mélangée à une certaine quantité de solution de cuivre est remis en suspension dans de l'eau permutée. Le système est alors de nouveau centrifugé. La quantité de cuivre contenue dans l'eau de lavage est la somme d'une part des ions provenant du liquide intermicellaire de volume connu et d'autre part d'une partie des ions chimisorbés qui repassent en solution en raison des nouvelles conditions d'équilibre. Un dosage de cuivre nous donne le titre de cette solution. L'élimination d'environ $\frac{2}{3}$ de l'eau de lavage contenue dans le dernier culot de centrifugation est effectuée par essorage sur tissu de fil et papier filtre. La quantité d'eau restante est estimée par pesée du produit avant et après passage à l'étuve à 100°C .

La connaissance de ce poids d'eau et des concentrations des solutions permet de déterminer en fin de traitement le poids de cuivre chimisorbé et celui provenant de l'eau de lavage résiduelle. Malgré toutes les précautions prises, ce dernier reste important. Il est égal à environ 8 % de la quantité de cuivre chimisorbée sur l'alumine.

Nous avons préparé une quantité importante d'alumine cuivrée et chaque essai est effectué sur un prélèvement de la masse totale.

B - CHAUFFAGE DES ECHANTILLONS D'ALUMINE CUIVREE

Les échantillons d'alumine cuivrée sont chauffés à des températures comprises entre 600°C et 800°C. Les durées de chauffage varient entre 26 et 80 heures. Le produit est déposé dans un tube de quartz lui-même placé dans un four. Lorsque les traitements sont effectués sous pression réduite, le tube de quartz est relié à un système permettant d'obtenir une pression de 10^{-2} millimètre de mercure (pompe à palettes et piège à azote liquide). Certains traitements ont été effectués sous pression atmosphérique.

Après chauffage, un lavage à l'acide nitrique du tube laboratoire vidé de l'alumine fait apparaître un léger dépôt de cuivre au-dessus de l'échantillon. Ce dépôt correspond sensiblement à la quantité de cuivre provenant de l'eau de lavage résiduelle. Nous avons noté également un dépôt important de soufre dû à la calcination des ions sulfate chimisorbés.

C - ATTAQUE CHIMIQUE DES PARTICULES D'ALUMINE

L'alumine cuivrée est immergée dans des solutions d'acide nitrique à raison de 1 gramme de produit pour 50 cm³ de solution acide de normalité comprise entre 0,01 N et 0,3 N. Après agitation de l'alumine, à température ambiante ou à chaud suivant l'attaque désirée, les phases liquide et solide sont séparées par centrifugation. Notons qu'en milieu acide, la sédimentation est plus difficile qu'en milieu acétate ou sulfate de cuivre.

D - ANALYSE CHIMIQUE DES SOLUTIONS

Les quantités de cuivre et d'aluminium présentes dans les solutions acides sont déterminées par dosage potentiométrique.

I - Réactif

Nous utilisons le sel disodique de l'acide éthylène diamine-tétra-acétique (EDTA) de formule $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Y représentant l'anion de l'acide.

Ce composé a la propriété de former avec certains métaux, en particulier les métaux di et trivalents, des chélates très faiblement dissociés. La formation de ces complexes s'effectue toujours en proportion moléculaire entre le métal et le réactif, suivant un équilibre du type :



avec

$$K_M = \frac{(\text{M}^{n+}) (\text{Y}^{4-})}{(\text{M} \text{ Y}^{(4-n)-})}$$

Les valeurs de la constante K_M pour les ions qui nous intéressent sont (41) :

$$K_{\text{Cu}^{2+}} = 1,3 \cdot 10^{-19} \qquad K_{\text{Al}^{3+}} = 10^{-15}$$

Le pH des solutions joue un rôle important. En effet Y représente l'anion d'un tétracide.

$$\text{pk}_{A_1} = 2 \qquad \text{pk}_{A_2} = 2,7 \qquad \text{pk}_{A_3} = 6,2 \qquad \text{pk}_{A_4} = 10,3$$

et dans les réactions en cause les protons sont compétitifs des ions métalliques. Un pH voisin de 8 est le plus favorable pour le dosage des ions Cu^{2+} et Al^{3+} (42).

II - Dosage des ions Cu^{2+} et Al^{3+} dans une solution d'acide nitrique

Nous utilisons un montage avec une électrode de mercure, indicatrice de la concentration en ions Y^{4-} et une électrode au calomel saturé (43) (44). Une brusque chute de potentiel correspond à la fin de la réaction de chélation. La solution à doser est amenée à pH 8 par addition d'ammoniaque. Les solutions de réactif complexant utilisées ont une concentration variant entre 10^{-2} M et 10^{-3} M.

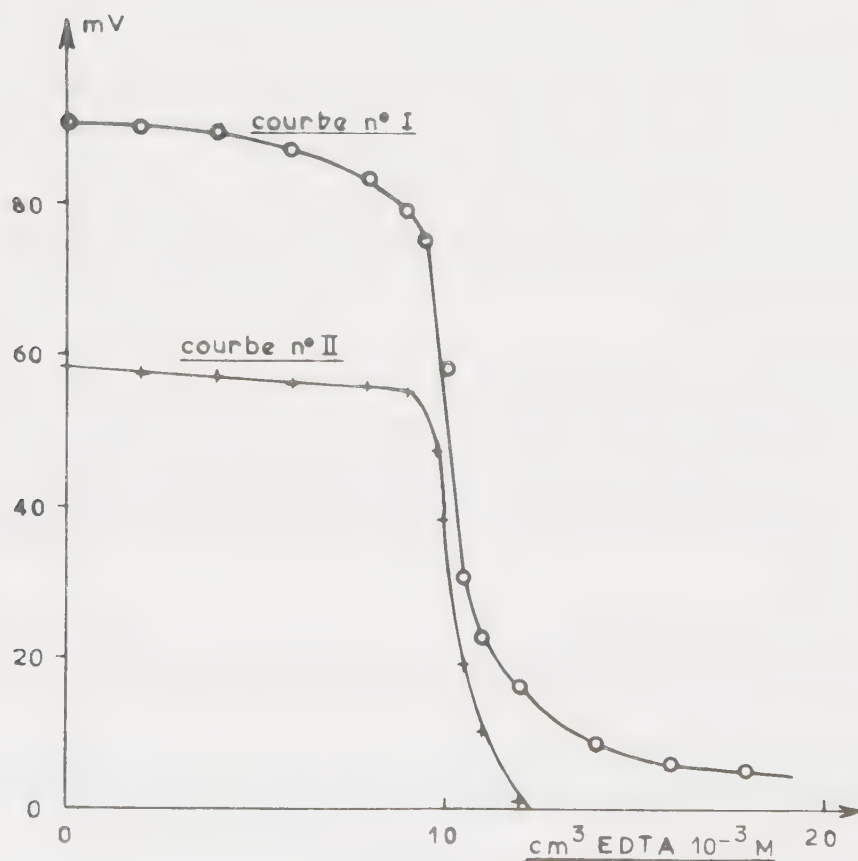


Figure 15 : Dosage potentiométrique du cuivre

- Courbe n° I : solution exempte d'aluminium

Courbe n° II : solution où l'aluminium est complexé sous forme d'oxalate

Dans une première phase nous déterminons la somme des concentrations en Cu^{2+} et Al^{3+} . En effet ces deux cations sont complexés de façon identique à pH 8. La fin de la réaction est donnée par le point de plus grande pente de la courbe de titrage. Au voisinage du point équivalent, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'une vingtaine de minutes.

Dans une deuxième phase, nous complexons l'aluminium par addition d'acide oxalique à raison de 0,1 M d'acide pour 10^{-3} M d'ions aluminium. Celui-ci est alors complètement masqué. Nous trouvons une courbe de titrage correspondant uniquement à la concentration en ions Cu^{2+} de la solution. La teneur en cations Al^{3+} est déduite des deux résultats précédents par différence. Sur la figure 15 nous pouvons comparer le titrage de deux solutions de même concentration en ions cuivre.

La courbe I correspond à une solution exempte d'aluminium, la courbe II à une solution où l'aluminium présent est complexé sous forme d'oxalate. La variation du potentiel au point équivalent sur la courbe II est moins rapide. Un étalonnage précis a montré qu'un excès d'acide oxalique n'a pas d'influence sur le résultat du dosage.

CHAPITRE III

RESULTATS EXPERIMENTAUX INTERPRETATION DES RESULTATS

Une étude préalable est effectuée sur une alumine cuivrée, puis chauffée à 740°C pendant 48 heures. L'attaque par une solution d'acide nitrique peu concentrée (3.10^{-2} N) montre qu'une partie du cuivre n'est plus échangeable. Si ce phénomène correspond à une diffusion du cuivre, il doit être possible de chimisorber à nouveau des atomes de cuivre sur les sites actifs ainsi libérés. A cet effet, un échantillon de 2 grammes d'alumine cuivrée et chauffée est immergé dans 50 cm³ de solution de sulfate de cuivre 4.10^{-2} M.

Nous avons effectué plusieurs essais :

1) Si l'immersion dans le sulfate de cuivre a lieu immédiatement après le chauffage, nous observons des fixations de l'ordre de 15 à 17.10^{-5} mole par gramme d'alumine. Ces quantités correspondent sensiblement à la saturation des sites de l'alumine initiale et des sites supplémentaires créés par chauffage et étudiés par SICLET (37).

2) Nous attendons deux mois avant de réaliser l'immersion de l'échantillon dans la solution de sulfate de cuivre afin d'éliminer les sites supplémentaires créés par chauffage. L'échantillon adsorbe alors une quantité de métal analogue à celle qu'il fixerait dans les mêmes conditions expérimentales, s'il n'avait pas subi de prétraitement.

Ces résultats montrent que les centres d'activité chimique n'ont pas évolué au cours du chauffage. Après traitement thermique, ces sites sont capables de chimisorber à nouveau des atomes métalliques. Il apparaît ainsi qu'un renforcement de la liaison site actif-atome de cuivre ne peut rendre compte de l'évolution du complexe.

A - DISSOLUTION DE L'ALUMINE AU CONTACT DES SOLUTIONS

ACIDES

En principe l'attaque ménagée d'un oxyde d'aluminium est localisée aux points d'émergence des dislocations comme le montrent SCHEUNPLEIN et GIBBS (45) en attaquant du corindon par de l'acide phosphorique bouillant. Ces auteurs observent la formation de cavités à la surface des échantillons soumis préalablement à des traitements thermiques poussés et à des contraintes mécaniques. Ces cavités s'agrandissent lorsque le temps de contact de l'acide phosphorique avec l'oxyde d'aluminium augmente. Des dislocations dans différents plans cristallins ont été ainsi mis en évidence et photographiés.

Nous avons mis en oeuvre une méthode d'attaque chimique que nous supposons analogie à celle utilisée par SCHEUNPLEIN et GIBBS. Un échantillon d'alumine Θ est immergé dans une solution d'acide sulfurique $3,3.10^{-2}$ N. Après agitation et centrifugation pendant quelques minutes, un dosage de la solution surnageante donne la quantité d'ions aluminium dissous. L'alumine est ensuite lavée deux fois à l'eau permutée pour éliminer le plus complètement possible les traces d'acide. Notons dès maintenant que les eaux de lavage ne contiennent pas d'ions aluminium en quantités décelables.

Il est remarquable de constater qu'une alumine ainsi traitée est incapable de chimisorber des ions cuivre dans des proportions normales. 2 grammes d'alumine sont immergés dans une solution de sulfate de cuivre 5.10^{-2} M. Le pH mesuré (4,8) est identique à celui observé lors de la mise en contact d'une alumine non traitée préalablement avec une solution de sulfate de cuivre de même concentration (37).

Les résultats obtenus sont les suivants :

- 1) quantité d'aluminium dissoute par l'acide sulfurique

$$m = 3,75.10^{-5} \text{ mole/g d'alumine}$$

- 2) quantité de cuivre fixée

$$M_1 = 2,3 \cdot 10^{-5} \text{ mole/g d'alumine}$$

- 3) quantité de cuivre chimisorbable théorique calculée à partir des constantes d'équilibre déterminées par SICLET (37)

$$M_2 = 6,2 \cdot 10^{-5} \text{ mole/g d'alumine}$$

Nous voyons que la quantité de cuivre fixée sur l'alumine préalablement traitée à l'acide sulfurique est inférieure à la quantité théorique calculée. La différence correspond sensiblement au nombre d'atomes d'aluminium dissous. Il semble donc que les sites actifs responsables de la chimisorption soient les épïcètres des régions de corrosion. Des processus chimiques analogues rendent compte de la période d'induction de nombreuses réactions hétérogènes à l'interface solide-liquide ou solide-gaz (52).

Nous supposons que la masse de solide dissoute est proportionnelle au cube de la distance d'attaque ce qui implique la formation de cavités hémisphériques ou éventuellement coniques. Dans ce dernier cas, la profondeur de la cavité est proportionnelle au rayon de la section du cône dans le plan de la surface. CABRERA (46) a introduit de telles cavités dans l'étude théorique de la dissolution des cristaux.

B - ETUDE DE LA DIFFUSION DES IONS CUIVRE CHIMISORBES

Plusieurs séries de manipulations ont été effectuées. Elles sont numérotées de 1 à 6. Chacune de ces séries correspond à une température et à un temps de chauffage déterminés. Toutefois pour la première série, 2 temps de chauffage ont été utilisés. Pour les quatre premières, tous les échantillons proviennent de la même origine. Une quantité importante d'alumine cuivrée a été préparée. Chaque essai est effectué sur un prélèvement de la masse totale. Pour une solution $4 \cdot 10^{-2}$ M en sulfate de cuivre, la fixation M_0 est égale à $5,6 \cdot 10^{-5}$ mole par gramme d'alumine. Le produit de départ pour les séries 5 et 6 est légèrement différent. Le nombre de sites dosable par le sulfate de cuivre est plus important. Il est de $5,7 \cdot 10^{-5}$ mole par gramme d'alumine pour la même solution de cuivre que précédemment.

Nous avons successivement examiné nos résultats dans le contexte d'une diffusion linéaire, d'une diffusion dans un plan et enfin d'une diffusion à symétrie sphérique. Nous constatons que nos résultats expérimentaux ne sont compatibles qu'avec les deux premiers cas. Nous les exposons ci-après.

I - Diffusion dans une direction privilégiée

Comme nous l'avons déjà noté, la probabilité de présence d'une particule isolée entre les distances x et $x + dx$ est donnée par une expression analogue à celle décrivant les variations de la concentration pour une diffusion dans une seule direction. Nous traiterons donc le problème comme une diffusion classique.

Dans ces conditions, la concentration de la substance diffusante est :

$$C = \frac{\alpha}{\sqrt{t}} e^{-x^2/4Dt} \quad \alpha \text{ est une constante}$$

En supposant une distribution uniforme des sites sur la surface de l'alumine, un atome de cuivre adsorbé est au centre d'une aire de $145 \text{ \AA}^2$, c'est-à-dire par exemple d'un cercle de rayon $7 \text{ \AA}$. Quels que soient les temps de chauffage, les attaques acides nécessaires pour mettre en solution la totalité du cuivre chimisorbé M_o font apparaître des distances de parcours des particules toujours inférieures à $R = 7 \text{ \AA}$. M_o est alors simplement donné par l'intégrale :

$$M_o = \int_0^R C dx \quad \underline{18}$$

et une bonne approximation de l'expression précédente sera fournie en intégrant jusqu'à l'infini :

$$M_o = \int_0^\infty C dx \quad \underline{19}$$

On a :

$$M_o = \int_0^\infty \frac{\alpha}{\sqrt{t}} e^{-x^2/4Dt} dx \quad \underline{20}$$

Faisons le changement de variables $\varphi^2 = \frac{x^2}{4 Dt}$. Il vient :

$$M_o = \alpha \sqrt{4 D} \int_0^\infty e^{-\varphi^2} d\varphi \quad \underline{21}$$

Or : $\int_0^\infty e^{-\varphi^2} d\varphi = \frac{\sqrt{\pi}}{2}$ donc :

$$M_o = \alpha \sqrt{\pi D} \quad \text{et} \quad \alpha = \frac{M_o}{\sqrt{\pi D}} \quad \underline{22}$$

La quantité de cuivre M éliminée par une attaque acide est donnée par l'équation :

$$M = \int_0^x C dx \quad \underline{23}$$

où x représente la limite de l'attaque acide .

Il vient :

$$M = \frac{M_o}{\sqrt{\pi Dt}} \int_0^x e^{-x^2/4 Dt} dx \quad \underline{24}$$

On pose : $X^2 = \frac{x^2}{2 Dt}$. On a :

$$M = \frac{2 M_o}{\sqrt{2\pi}} \int_0^X e^{-X^2/2} dX \quad \underline{25}$$

Nos résultats expérimentaux nous permettent de calculer les quantités :

$$Y = \frac{M}{2 M_o} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^X e^{-X^2/2} dX$$

Les valeurs de $X = \frac{x}{\sqrt{2 Dt}}$ en fonction de Y sont

données par les tables de constantes (46) .

Tous les résultats expérimentaux sont consignés ci-dessous

- T température du traitement thermique en °K
- t durée du traitement thermique en secondes
- m quantité d'aluminium dissoute par contact avec les solutions acides en môle par gramme d'alumine
- M quantité de cuivre dissoute par contact avec les solutions acides en mole par gramme d'alumine.

1/ - Série n°1

$$T = 1073^{\circ}\text{K} \text{ (} 800^{\circ}\text{C)}$$

$$M_o = 5,6.10^{-5} \text{ mole/g d'alumine}$$

Essais successifs	Nature du traitement acide	m	t	M	$Y = \frac{M}{2 M_o}$	$X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$	$\frac{x}{\sqrt{2D}} = X\sqrt{t}$
1	HNO ₃ N/60	$5,25.10^{-5}$	$0,104.10^6$	$3,9.10^{-5}$	0,348	1,028	3,31.1
2	HNO ₃ N/45	$5,7.10^{-5}$	$0,104.10^6$	$3,8.10^{-5}$	0,339	0,99	3,19.1
3	HNO ₃ N/30	$7,5.10^{-5}$	$0,104.10^6$	$4,0.10^{-5}$	0,357	1,067	3,44.1
4	HNO ₃ N/3	10.10^{-5}	$0,104.10^6$	$4,6.10^{-5}$	0,411	1,35	4,36.1
5	HNO ₃ N/3	17.10^{-5}	$0,104.10^6$	$4,7.10^{-5}$	0,42	1,408	4,54.1
6	HNO ₃ N/3	$37,4.10^{-5}$	$0,104.10^6$	$5,3.10^{-5}$	0,473	1,935	6,24.1
7	HNO ₃ N/3	$17,5.10^{-5}$	$0,104.10^6$	$4,75.10^{-5}$	0,424	1,435	4,63.1
8	HNO ₃ N/3	23.10^{-5}	$0,104.10^6$	$5,25.10^{-5}$	0,467	1,845	5,95.1
9	HNO ₃ N/3	$14,5.10^{-5}$	$0,1475.10^6$	$4,25.10^{-5}$	0,380	1,178	4,56.1
10	HNO ₃ N/3	$17,7.10^{-5}$	$0,1475.10^6$	$4,35.10^{-5}$	0,388	1,220	4,68.1

Tableau n° VIII

2/ - Série n° 2

$T = 1013^{\circ}\text{K}$ (740°C) $t = 1,73 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/
d'alumine

Essais successifs	Nature du traitement acide	m	M	$Y = \frac{M}{2 M_o}$	$X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$	$\frac{x}{\sqrt{2D}} = X\sqrt{t}$
1	HNO ₃ N/3	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$	0,388	1,219	$5,07 \cdot 10^2$
2	"	$11,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,401	1,290	$5,36 \cdot 10^2$
3	"	$13,9 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	0,415	1,376	$5,72 \cdot 10^2$
4	"	$43,6 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,482	2,110	$8,78 \cdot 10^2$

Tableau n° IX

3/ - Série n° 3

$T = 928^{\circ}\text{K}$ (655°C) $t = 1,73 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

Essais successifs	Nature du traitement acide	m	M	$Y = \frac{M}{2 M_o}$	$X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$	$\frac{x}{\sqrt{2D}} = X\sqrt{t}$
1	HNO ₃ N/3	$12,2 \cdot 10^{-5}$	$4,80 \cdot 10^{-5}$	0,428	1,465	$6,1 \cdot 10^2$
2	"	$17,1 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-5}$	0,455	1,702	$7,08 \cdot 10^2$
3	"	$24,1 \cdot 10^{-5}$	$5,21 \cdot 10^{-5}$	0,465	1,820	$7,56 \cdot 10^2$
4	"	$27 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-5}$	0,478	2,02	$8,42 \cdot 10^2$

Tableau n° X

4/ - Série n° 4

$T = 873^{\circ}\text{K}$ (600°C) $t = 2,88 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

Essais successifs	Nature du traitement chimique	m	M	$Y = \frac{M}{2 M_o}$	$X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$	$\frac{x}{\sqrt{2D}} = X\sqrt{t}$
1	HNO_3 N/3	$17,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,438	1,543	$8,29 \cdot 10^2$
2	"	$24,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,446	1,613	$8,65 \cdot 10^2$
3	"	$24,7 \cdot 10^{-5}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	0,450	1,650	$8,85 \cdot 10^2$
4	"	$30,1 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$	0,464	1,806	$9,69 \cdot 10^2$
5	"	$30,4 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	0,460	1,757	$9,43 \cdot 10^2$

Tableau n° XI

5/ - Série n° 5

$T = 973^{\circ}\text{K}$ (700°C) $t = 1,73 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,7 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

Essais successifs	Nature du traitement chimique	m	M	$Y = \frac{M}{2 M_o}$	$X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$	$\frac{x}{\sqrt{2D}} = X\sqrt{t}$
1	HNO_3 N/3	$18,9 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	0,408	1,332	$5,55 \cdot 10^2$
2	"	$18,9 \cdot 10^{-5}$	$4,68 \cdot 10^{-5}$	0,41	1,344	$5,6 \cdot 10^2$
3	"	$25 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,438	1,543	$6,44 \cdot 10^2$
4	"	$28,6 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,438	1,543	$6,44 \cdot 10^2$

Tableau n° XII

6/ - Série n° 6

$T = 1023^{\circ}\text{K}$ (750°C) $t = 1,13 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,7 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

Essais successifs	Nature du traitement chimique	m	M	$Y = \frac{M}{2 M_o}$	$X = \frac{x}{\sqrt{2Dt}}$	$\frac{x}{\sqrt{2D}} = X\sqrt{t}$
1	HNO_3 N/3	$15,6 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	0,390	1,23	$4,11 \cdot 10^2$
2	"	$19 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	0,417	1,386	$4,62 \cdot 10^2$
3	"	$23,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,438	1,543	$5,15 \cdot 10^2$

Tableau n° XIII

La quantité de cuivre M comprise entre l'origine et une distance x donnée est fournie par l'expression 24

$$M = \frac{M_o}{\sqrt{\pi D t}} \int_0^x e^{-x^2/4Dt} dx \quad \underline{24}$$

Un développement limité de l'exponentielle $e^{-x^2/4Dt}$ montre qu'en première approximation M est proportionnel à x, pour des distances x petites et pour un temps déterminé t. D'autre part, nous avons supposé que la masse d'aluminium m est proportionnelle à x^3 .

Nous avons porté sur un graphique en coordonnées logarithmiques (figure 16) m en fonction des quantités $\frac{x}{\sqrt{2D}}$. Nous obtenons un réseau de droites parallèles de pente 3. Ce résultat confirme l'hypothèse d'une diffusion linéaire.

Nous pouvons écrire :

$$\log m = 3 \log \frac{x}{\sqrt{2D}} + \log k \quad \underline{26}$$

Il vient :

$$m = k \left(\frac{x}{\sqrt{2D}} \right)^3 = \frac{k}{(2D)^{3/2}} x^3 \quad \underline{27}$$

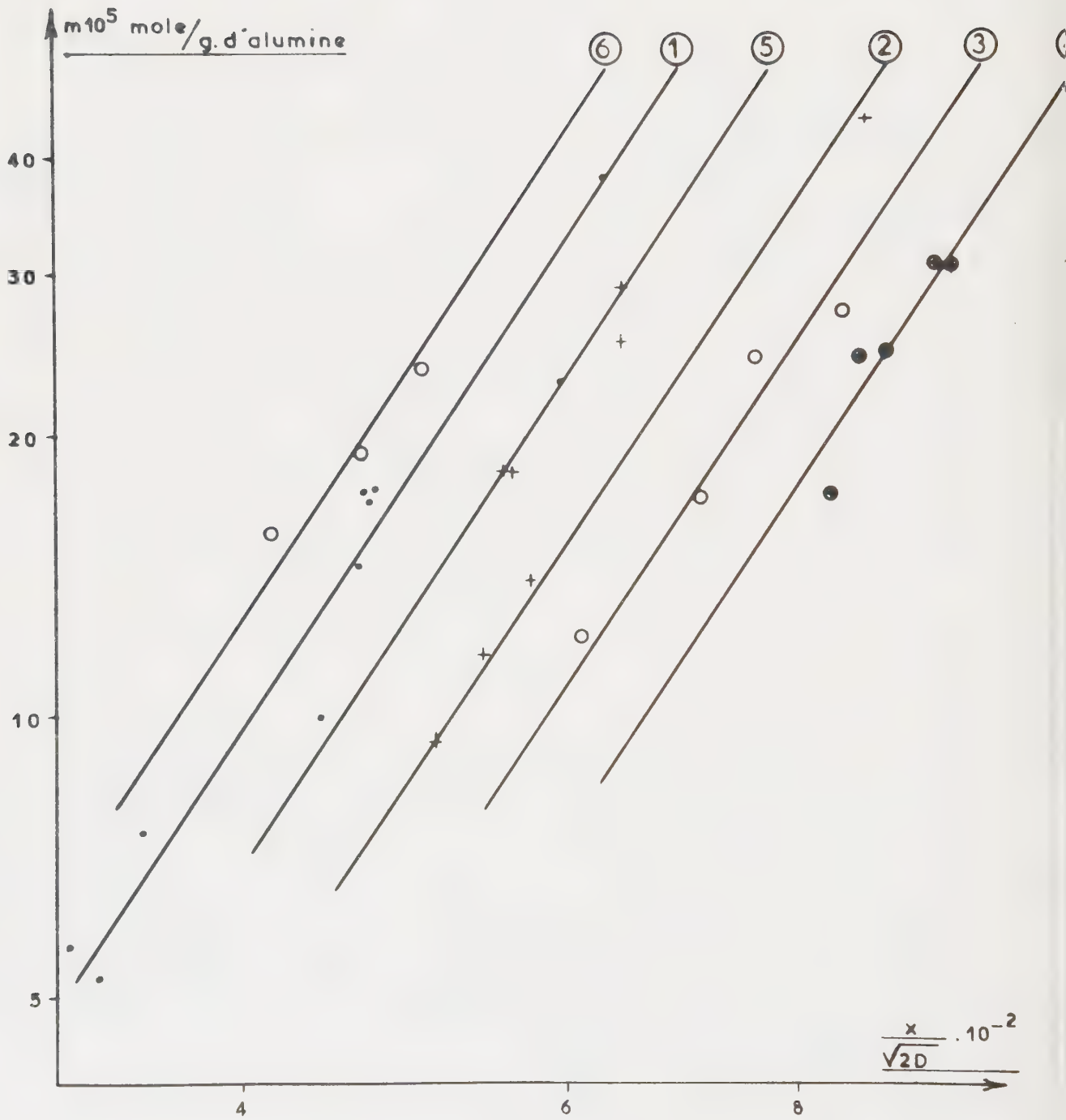


Figure 16 : Diffusion linéaire : Quantité d'aluminium mise en solution en fonction de $\frac{x}{\sqrt{2D}}$

Si nous supposons que l'attaque acide se développe de manière identique pour tous les essais entrepris, l'équation 27 montre que D est toujours proportionnel à $k^{2/3}$. Nous avons :

$$D = a k^{2/3} \quad a = \text{Cte} \quad \underline{28}$$

Le facteur a ne peut être calculé. En effet cela impliquerait la connaissance exacte de la forme des cavités creusées dans l'alumine. Les valeurs de k déduites des droites de la figure 16 sont portées dans le tableau XIV.

Séries	1	2	3	4	5	6
T° K	1073	1013	928	873	973	1023
$\frac{1}{T} (^{\circ}\text{K})^{-1} \times 10^3$	0,932	0,987	1,077	1,145	1,028	0,978
$k \times 10^{12}$	1,50	0,76	0,50	0,34	1,05	1,90
$(k^{2/3} = a D) \times 10^8$	1,30	0,85	0,65	0,50	1,03	1,50

Tableau n° XIV

Sur la figure 17 sont représentées les variations des quantités $\log a D$ (avec $aD = k^{2/3}$) en fonction de $\frac{1}{T}$. Aux erreurs d'expérience près, les points représentatifs des séries 1 à 4 se placent sur une droite d'équation $\log a D = A \frac{1}{T} + B$. Nous pouvons ainsi calculer l'énergie d'activation du phénomène. En effet, la relation précédente est de la forme :

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}} \quad \underline{29}$$

E étant l'énergie d'activation de la réaction.

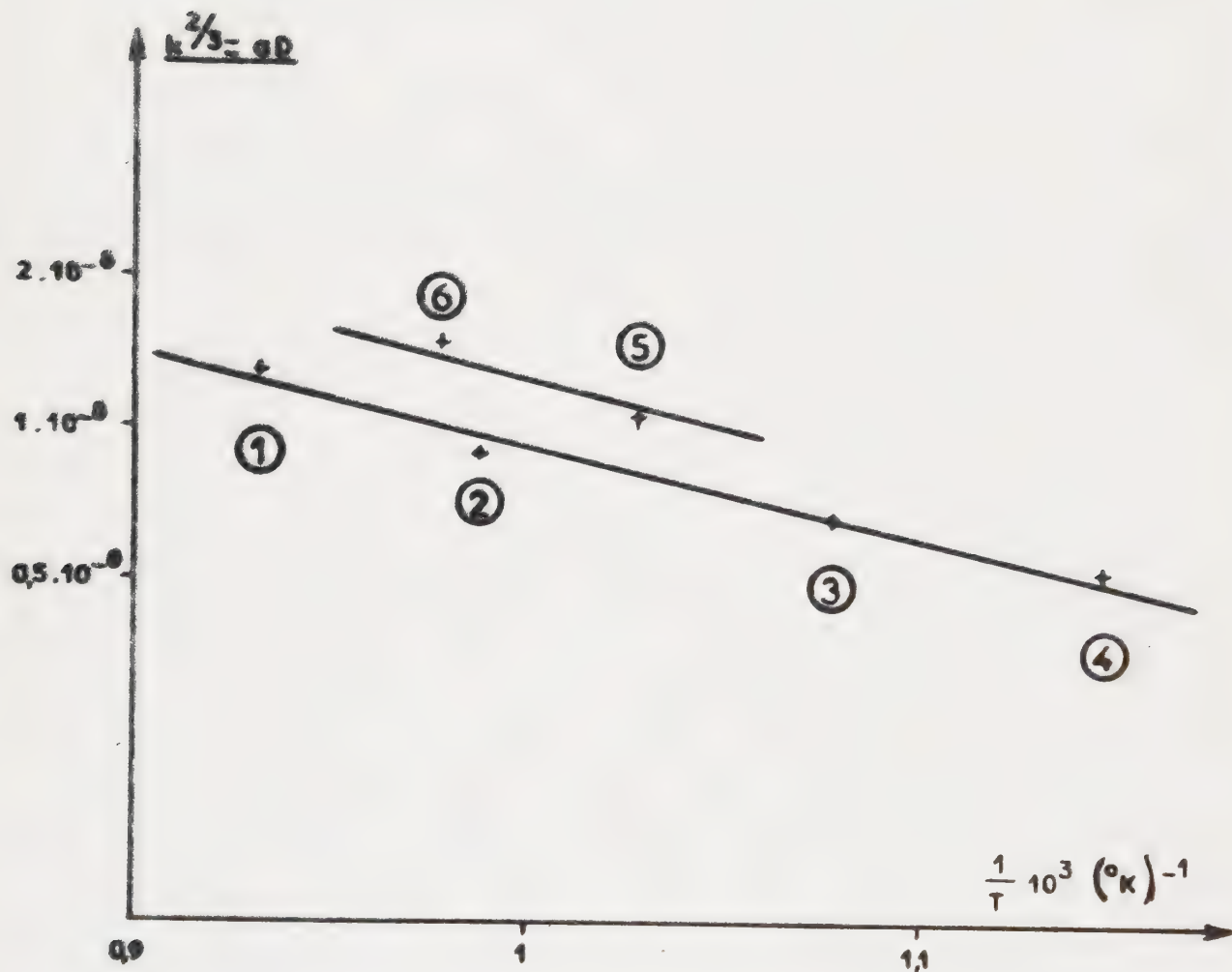


Figure 17 : Variation du coefficient de diffusion en fonction de la température. Détermination de l'énergie d'activation de la réaction.

Les fortes valeurs observées pour les séries 5 et 6 sont certainement dues à un état de surface légèrement différent de l'alumine. En effet, le matériau mis en oeuvre ne provient pas du même envoi que celui utilisé pour les 4 premières séries. Nous avons déjà noté une fixation du cuivre plus importante ($5,7 \cdot 10^{-5}$ mole par gramme d'alumine au lieu de $5,6 \cdot 10^{-5}$ mole par gramme d'alumine). Les impuretés jouant un rôle important, il est probable que ces variations sont dues au protocole de préparation de l'alumine. Remarquons

toutefois qu'il est possible de tracer pour les séries 5 et 6 une droite parallèle à la précédente. Nous obtenons donc une même valeur de l'énergie d'activation pour tous nos résultats. Seule la valeur du coefficient D_0 est différente.

Nous trouvons $E = 8 \text{ Kcal/mole}$ à 10 % près.

Remarque :

Les valeurs du coefficient de diffusion ne sont pas calculables puisque nous ne connaissons pas la forme exacte des cavités. Cependant il est possible d'évaluer un ordre de grandeur en faisant des hypothèses simplificatrices.

Si nous admettons par exemple que la dissolution de l'alumine se développe suivant des cavités hémisphériques, la quantité d'aluminium dissoute m est donnée par l'équation :

$$m = \frac{2}{3} \pi x^3 K \quad \underline{30}$$

K est facilement calculable puisque nous connaissons la densité de l'alumine ($d = 3,6$). On trouve $K = 7.10^{-2} \text{ mole d'aluminium par cm}^3$. Si nous portons la valeur de m ainsi obtenue dans l'équation 27, nous pouvons écrire :

$$D = \frac{1}{2} \left(\frac{3k}{2\pi K} \right)^{3/2} \quad \underline{31}$$

Les valeurs numériques de D obtenues varient de $0,8.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ à $2,8.10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$, lorsque la température varie de 600°C à 800°C .

II - Diffusion à symétrie axiale

Examinons maintenant le cas où la diffusion des particules de cuivre se fait dans un plan.

Nous avons :

$$C = \frac{\beta}{t} e^{-r^2/4Dt} \quad \underline{32} \quad \beta = \text{Cte}$$

La quantité totale de cuivre chimisorbée M_o est donnée par l'intégrale :

$$M_o = \int_0^{\infty} \frac{\beta}{t} e^{-r^2/4Dt} 2\pi r dr = 4\pi D\beta \quad \underline{33}$$

Si M est la quantité de cuivre éliminée au contact des solutions acides, on a, pour une distance de parcours moyenne r de la particule :

$$M = \frac{M_o}{4\pi Dt} \int_0^r e^{-r^2/4Dt} 2\pi r dr \quad \underline{34}$$

$$M = M_o (1 - e^{-r^2/4Dt}) \quad \underline{35}$$

Nos résultats expérimentaux permettent de calculer les quan-

tités $\frac{M_o - M}{M_o} = e^{-r^2/4Dt}$

Les valeurs de $\frac{r^2}{D}$ en fonction de $e^{-r^2/4Dt}$ sont fournies par les tables de constantes (46).

Dans les tableaux ci-dessous sont consignés les résultats concernant les 6 séries de manipulations. Comme précédemment nous avons :

T température du traitement thermique en °K

t durée du traitement thermique en secondes

m quantité d'aluminium dissoute par contact avec les solutions acides en . mole . par gramme d'alumine

M quantité de cuivre dissoute par contact avec les solutions acides en . mole . par gramme d'alumine.

1/ - Série n° 1

T = 1073°K (800°C)

$M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/g d'alumine

Essais successifs	Nature du traitement acide	t	m	M	$\frac{M_o - M}{M_o}$	$\frac{r^2}{4 Dt}$	$\frac{r^2}{D}$
1	HNO ₃ N/60	$0,104 \cdot 10^6$	$5,25 \cdot 10^{-5}$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,304	1,19	$0,496 \cdot 10^6$
2	HNO ₃ N/45	$0,104 \cdot 10^6$	$5,7 \cdot 10^{-5}$	$3,8 \cdot 10^{-5}$	0,322	1,13	$0,471 \cdot 10^6$
3	HNO ₃ N/30	$0,104 \cdot 10^6$	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,286	1,25	$0,521 \cdot 10^6$
4	HNO ₃ N/3	$0,104 \cdot 10^6$	$10 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,179	1,72	$0,717 \cdot 10^6$
5	"	$0,104 \cdot 10^6$	$17 \cdot 10^{-5}$	$4,7 \cdot 10^{-5}$	0,161	1,825	$0,76 \cdot 10^6$
6	"	$0,104 \cdot 10^6$	$37,4 \cdot 10^{-5}$	$5,3 \cdot 10^{-5}$	0,053	2,93	$1,22 \cdot 10^6$
7	"	$0,104 \cdot 10^6$	$17,5 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	0,152	1,88	$0,785 \cdot 10^6$
8	"	$0,104 \cdot 10^6$	$23 \cdot 10^{-5}$	$5,23 \cdot 10^{-5}$	0,066	2,715	$1,13 \cdot 10^6$
9	"	$0,1475 \cdot 10^6$	$14,5 \cdot 10^{-5}$	$4,25 \cdot 10^{-5}$	0,241	1,42	$0,838 \cdot 10^6$
10	"	$0,1475 \cdot 10^6$	$17,7 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$	0,223	1,50	$0,885 \cdot 10^6$

Tableau n° XV

2/ - Série n° 2

T = 1013°K (740°C) t = $1,73 \cdot 10^{+5}$ secondes $M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/g d'alumine

Essais successifs	nat. trait. acide	m	M	$\frac{M_o - M}{M_o}$	$\frac{r^2}{4 Dt}$	$\frac{r^2}{D}$
1	HNO ₃ N/3	$9,4 \cdot 10^{-5}$	$4,35 \cdot 10^{-5}$	0,2235	1,50	$1,04 \cdot 10^6$
2	"	$11,5 \cdot 10^{-5}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	0,1965	1,62	$1,125 \cdot 10^6$
3	"	$13,9 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	0,1695	1,77	$1,23 \cdot 10^6$
4	"	$43,6 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	0,036	3,33	$2,305 \cdot 10^6$

Tableau n° XVI

3/ - Série n° 3

$T = 928^{\circ}\text{K}$ (655°C) $t = 1,73 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

Essais successifs	nature du traitement acide	m	M	$\frac{M_o - M}{M_o}$	$\frac{r^2}{4 Dt}$	$\frac{r^2}{D}$
1	HNO ₃ N/3	$12,2 \cdot 10^{-5}$	$4,8 \cdot 10^{-5}$	0,143	1,945	$1,345 \cdot 10^6$
2	"	$17,1 \cdot 10^{-5}$	$5,10 \cdot 10^{-5}$	0,089	2,42	$1,67 \cdot 10^6$
3	"	$24,1 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$	0,070	2,66	$1,84 \cdot 10^6$
4	"	$27 \cdot 10^{-5}$	$5,35 \cdot 10^{-5}$	0,0445	3,11	$2,15 \cdot 10^6$

Tableau n° XVII

4/ - Série n° 4

$T = 873^{\circ}\text{K}$ (600°C) $t = 2,88 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,6 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

essais successifs	nature du traitement acide	m	M	$\frac{M_o - M}{M_o}$	$\frac{r^2}{4 Dt}$	$\frac{r^2}{D}$
1	HNO ₃ N/3	$17,3 \cdot 10^{-5}$	$4,9 \cdot 10^{-5}$	0,125	2,08	$2,4 \cdot 10^6$
2	"	$24,2 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,107	2,23	$2,57 \cdot 10^6$
3	"	$24,7 \cdot 10^{-5}$	$5,05 \cdot 10^{-5}$	0,098	2,32	$2,675 \cdot 10^6$
4	"	$30,1 \cdot 10^{-5}$	$5,20 \cdot 10^{-5}$	0,071	2,645	$3,04 \cdot 10^6$
5	"	$30,4 \cdot 10^{-5}$	$5,15 \cdot 10^{-5}$	0,080	2,52	$2,90 \cdot 10^6$

Tableau n° XVIII

5/ Série n° 5

$T = 973^{\circ}\text{K}$ (700°C) $t = 1,73 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,7 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

essais successifs	nature du traitement acide	m	M	$\frac{M_o - M}{M_o}$	$\frac{r^2}{4 Dt}$	$\frac{r^2}{D}$
1	HNO ₃ N/3	$18,9 \cdot 10^{-5}$	$4,65 \cdot 10^{-5}$	0,184	1,69	$1,17 \cdot 10^6$
2	"	$18,9 \cdot 10^{-5}$	$4,68 \cdot 10^{-5}$	0,179	1,72	$1,21 \cdot 10^6$
3	"	$25 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,123	2,10	$1,45 \cdot 10^6$
4	"	$28,6 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,123	2,10	$1,45 \cdot 10^6$

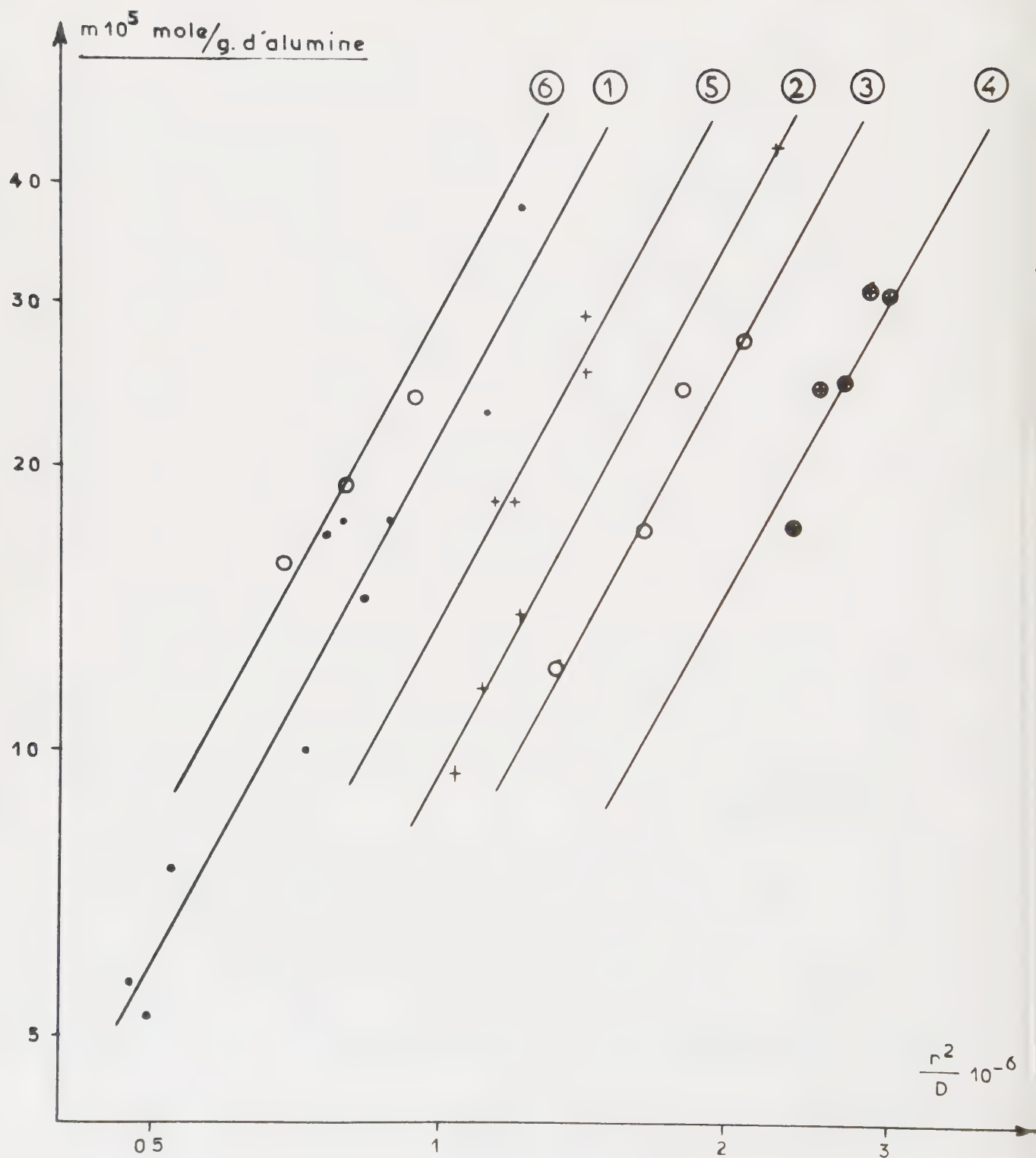
Tableau n° XIX

6/ Série n° 6

$T = 1023^{\circ}\text{K}$ (750°C) $t = 1,13 \cdot 10^5$ secondes $M_o = 5,7 \cdot 10^{-5}$ mole/g
d'alumine

essais successifs	nature du traitement acide	m	M	$\frac{M_o - M}{M_o}$	$\frac{r^2}{4 Dt}$	$\frac{r^2}{D}$
1	HNO ₃ N/3	$15,6 \cdot 10^{-5}$	$4,45 \cdot 10^{-5}$	0,22	1,51	$0,693 \cdot 10^6$
2	"	$19 \cdot 10^{-5}$	$4,75 \cdot 10^{-5}$	0,167	1,79	$0,80 \cdot 10^6$
3	"	$23,5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	0,123	2,095	$0,945 \cdot 10^6$

Tableau n° XX



Considérons la formule 35

$$M = M_0 (1 - e^{-r^2/4Dt}) \quad \underline{35}$$

Un développement limité de l'exponentielle $e^{-r^2/4Dt}$ montre que pour des distances r petites, la quantité M est proportionnelle à r^2 . Comme précédemment, la masse d'aluminium dissoute est supposée proportionnelle au cube de la distance d'attaque r .

Sur un graphique en coordonnées logarithmiques (figure 18) sont portées les variations de m en fonction des quantités $\frac{r}{D}$. Nous obtenons un réseau de droites parallèles de pente légèrement supérieure à $\frac{3}{2}$ (valeur exacte 1,7). Si la diffusion du cuivre est régie par les lois d'une diffusion à symétrie axiale, la valeur de la pente devrait être égale à $\frac{3}{2}$. L'écart observé est insuffisant pour éliminer l'hypothèse précédente. Pour que le schéma exposé ci-dessus puisse donner une représentation exacte du phénomène, il faudrait alors supposer que la dissolution du matériau support mette en jeu, en plus des centres actifs, d'autres atomes d'aluminium superficiels non concernés par la chimisorption du cuivre. Le manque de données expérimentales ne nous a pas permis de développer cet aspect du problème. Il ne nous a pas été possible de déterminer l'énergie d'activation du phénomène et à fortiori les coefficients de diffusion.

III - Conclusions

En résumé cette étude montre que théoriquement il est possible d'appliquer à l'évolution des complexes superficiels les lois de la diffusion linéaire et les lois de la diffusion axiale. Au contraire, la diffusion à symétrie sphérique ne donne pas de résultats satisfaisants.

Dans le cas de la diffusion linéaire, l'axe de diffusion serait un axe de dislocation. Compte tenu de l'étude de la dissolution de l'alumine au contact des solutions acides, on est en droit de se demander si les points d'émergence des dislocations ne sont pas les sites échangeurs d'ions. L'expérience suivante tendrait à le confirmer : quand on comprime l'alumine divisée à des pressions de 7 tonnes/cm², on augmente la capacité d'échange d'environ 30 %. De telles contraintes mécaniques en favorisant la création de nouvelles dislocations expli-

queraient cet accroissement de la quantité de cuivre chimisorbée. Il est d'usage cependant de considérer les sites chimiques d'une alumine, d'une silice ou d'un composé silice-alumine comme des atomes superficiels d'aluminium ou de silicium (1) (4) (7). Le problème reste posé.

TEICHNER et Collaborateurs (49) ont mis en évidence des écarts à la stoechiométrie sur une alumine δ comprimée et chauffée sous vide. Dans notre cas, il est possible qu'un chauffage prolongé à haute température soit suffisant pour créer une non stoechiométrie superficielle de l'alumine Θ . Il apparaîtrait aussi des points particuliers de la surface du matériau susceptibles de favoriser la migration des atomes de cuivre. Le phénomène s'interpréterait alors en termes de réaction de surface et serait régi par les équations de la diffusion à symétrie axiale. Le nombre des lacunes varierait avec le traitement subi par l'alumine et l'énergie d'activation ne serait plus indépendante de la température. Nous ne ferons pas d'hypothèses sur la nature des lacunes ainsi formées au voisinage immédiat des centres d'activité chimique. Elles peuvent être dues à un départ d'atomes d'oxygène ou d'aluminium.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Les phénomènes tels que l'adsorption physique, l'adsorption chimique, la diffusion superficielle, les réactions solide-gaz ou solide-liquide nécessitent la mise en oeuvre de produits à grande surface spécifique, de manière à augmenter la réactivité superficielle des matériaux considérés.

Nous nous sommes plus particulièrement attachés dans notre travail à étudier certaines propriétés chimiques superficielles d'alumines finement divisées. L'étude de la chimisorption de l'eau à haute température constitue une méthode de dosage des centres chimiquement actifs et des complexes métalliques superficiels.

Nous avons successivement déterminé pour des alumines de structure Θ et γ (surfaces spécifiques de 50 m²/g et 100 m²/g) les variations de l'énergie concernant la réaction chimique :



puis les variations de l'énergie de la réaction :



Il semble que, tant que la structure de l'alumine n'est pas perturbée par les cycles thermiques imposés, certains centres dosables par l'analyse chimique sont susceptibles de fonctionner à haute température comme des acides de LEWIS, à basse température et en milieu aqueux comme des acides protoniques. Les sels métalliques obtenus conduisent par déshydratation à une surface ayant des propriétés chimiques distinctes de la surface initiale en particulier vis à vis de la chimisorption de l'eau. Pour le produit de départ, comme pour le complexe su-

perficiel, l'étude des isothermes d'adsorption d'eau nous a permis d'interpréter les phénomènes dans le contexte des théories de LANGMUIR ou de FREUNDLICH.

Le composé obtenu par réaction de l'alumine avec une solution de sel cuivrique peut être dissocié soit par une réaction d'équilibre électrochimique en phase hétérogène, soit par traitement thermique. Dans le premier cas, on fait appel à l'équilibre :



Dans le deuxième cas, à haute température, l'atome de cuivre migre à partir de sa position d'origine et ne peut plus être éliminé par un acide selon un équilibre analogue au précédent. Nous avons montré qu'il est possible d'appliquer à ce phénomène les équations classiques de la diffusion. Dans l'hypothèse d'une diffusion linéaire, les axes de dislocations seraient les axes de diffusion ; dans l'hypothèse d'une diffusion à symétrie axiale, il est possible que la migration des atomes de cuivre soit liée à la création de lacunes dans le réseau superficiel. Le manque de données expérimentales et les difficultés inhérentes à l'étude de la structure superficielle du solide ne nous permettent pas de conclure.

Dans l'état actuel de nos connaissances, les deux hypothèses restent également possibles. Les deux mécanismes peuvent co-exister : diffusion suivant des dislocations ou dans un plan (par exemple la surface elle-même).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) TAMELE M.W. - Disc. of the Faraday Society 8, 270 (1950)
- (2) THOMAS G.L. - Ind. Eng. Chem. 41, 2564 (1949)
- (3) TRAMBOUZE Y., DE MOURGUES L., PERRIN M. - C.R. 234, 1770 (1952)
- (4) TRAMBOUZE Y., DE MOURGUES L., PERRIN M. - C.R. 236, 1023 (1953)
- J. Chimie Phys. 51,
723 (1954)
- (5) DE MOURGUES L. - Thèse Lyon (1956)
- (6) HANSFORD R.C. - Advance in Catalysis 4, 20 (1952)
- (7) OBLAD A.G., MILLIKEN T.H., MILLS G.A. - Advance in Catalysis 3, 199
(1951)
- (8) OBLAD A.G., MILLIKEN T.H., MILLS G.A. - Disc. of the Faraday
Society 8, 279 (1950)
- (9) WEILL J.L. - Thèse Lyon (1960)
- (10) BARTHOMEUF D. - Thèse Lyon (1963)
- (11) TRAMBOUZE Y., PERRIN M. - C.R. 236, 1261 (1953)
- (12) BAILEY G.C., HOLM V.C.F., BLACKBURN D.M. - J. of Phys. Chem.
62, 1453 (1958)
- (13) KOBERSTEIN E. - Z. Electrochem 64, 906 (1960)
- (14) EYRAUD C., LENOIR J., CORBET F. - C.R. 248, 1825 (1959)
- (15) EYRAUD C., LENOIR J., - Bull. Soc. Chim. Fr. Section de Lyon (1959)
- (16) LENOIR J. - Thèse Lyon (1960)
- (17) EYRAUD M. - Thèse Lyon (1965)
- (18) EYRAUD C. - C.R. 238, 897 (1954)

- (19) AUDIDIER Y. - Thèse 3ème cycle Lyon (1956)
- (20) SCHAWB G.M. - Solid gas interface - Butherworths Scientific Publications
London Tome II 230 (1957)
- (21) YOUNG D.M., CROWELL A.D. - Physical adsorption of gases. Buther-
worths London 71 (1962)
- (22) OBLAD A.G., WELLER S.W., MILLS G.A. - "Solid gas interface"
Butherworths Publications. London Tome II 309 (1957)
- (23) CUER, CAILLAT, ELSTON, JUILLET, POINTUD, PRETTRE, TEICHNER -
Bull. Soc. Chim. Fr. 1, 152 (1959)
- (24) CUER J.P. - Thèse Lyon (1960)
- (25) BRUNAUER S., EMMETT P., TELLER E. - J. Am. Chem. Soc. 60, 309
(1938)
- (26) CHARLOT G., BEZIER D. - Méthodes modernes d'Analyse quantitative
minérale. Masson et Cie Paris 386 (1949)
- (27) GERY M., LENOIR J., EYRAUD C. - C.R. 254, 128 (1962)
- (28) GERY M. - Thèse 3ème cycle Lyon (1963)
- (29) HASLEY G., TAYLOR H.S. - J. Chem. Phys. 15, 624 (1947)
- (30) YOUNG D.M., CROWELL A.D. - Physical Adsorption of gases. Butherworths
London 253 (1962)
- (31) FOWLER R.M. - Statistical Mechanics - Cambridge University Press
London (1936)
- (32) Handbook of Chemistry and Physics - Chemical Rubber Publishing Co.
Claveland Ohio 281 (1960)
- (33) SIPS R. - J. Chem. Phys. 16, 490 (1948)
- (34) GERY M., MICHOU-SAUCET M.A., LENOIR J., PIERRON P., EYRAUD C. -
C.R. 254, 688 (1962)
- (35) MICHOU-SAUCET M.A. - Thèse 3ème cycle Lyon (1963)
- (36) SICLET G. - Thèse 3ème cycle Lyon (1963)
- (37) SICLET G. - Thèse Lyon (1966)
- (38) JUILLET - Thèse Lyon (1961)
- (39) FÜRTH R. - Article Brown. Mov. in F. Auerback and
HORT W. - Handbuck physik. Techn. Mechanik Liepzig 7, 198 (1931)

- (40) JOST W. - Diffusion in Solids, Liquids, Gases.
Academic Press Inc. Publishers New-York 25 (1960)
- (41) PRIBIL R. - Komplexone in der Chemischen Analyse - V.E.V.
Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1961)
- (42) YATSIMIRSKI K.B., VASIL'EV V.P. - Instability Constants of complex
Compounds - Pergamon Press London (1960)
- (43) CHARLOT G., BADOZ-LAMBLING J., TREMILLON B. - Les réactions
électrochimiques. Masson Paris (1959)
- (44) YEN CHIH-HSIEN, LIU-SHU-CHENG - Acta Chim. Sinica 6, 546 (1964)
- (45) SCHEUPLEIN R., GIBBS P., - J. Am. Ceramic Soc. 9, 458 (1960)
- (46) CABRERA N. - Reactivity of Solids - Elsevier Publishing Company -
Amsterdam, London, New-York 345 (1961)
- (47) Handbook of Chemistry and Physics - Chemical Rubber Publishing Co
Claveland Ohio 211 (1960)
- (48) EYRAUD C., LENOIR J., SICLET G., GERY M. - Cycle de réunions techni-
ques 1965-1966 - Soc. Fr. Cér. Colloque 28-1 - 1966 (à paraître)
- (49) ARGHIROPOULOS B., ELSTON J., HILAIRE P.L., JUILLET F., TEICHNER
S.J. - Reactivity of Solids - Elsevier Publishing Company - Amsterdam-
London-New-York 525 (1961)
- (50) WOLKENSTEIN TH. - J. Chim. Phys. . URSS 21, 163 (1947)
- (51) WOLKENSTEIN TH. - "Théorie électronique de la Catalyse sur les semi-
conducteurs" Masson et Cie Paris, p. 131 (1961)
- (52) MAMPEL K.L. - Z. Physical chem. 187, 43 (1940)
- (53) EYRAUD C., LENOIR J., SICLET G., MICHOU-SAUCET M.A., PIERRON
P. - C.R. Acad. Sci. 256, 2404 (1963)

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	13
<u>PREMIERE PARTIE</u> : Adsorption d'eau sur l'alumine à haute température. Etude des composés chimiques superficiels de l'alumine	15
<u>Chapitre I</u> : Généralités	17
<u>Chapitre II</u> : Techniques et appareillage	19
A/ Appareillage :	
I : Installation de vide	
II : Enceinte conditionnée	
III : Système de chauffage	
B/ Etalonnage des volumes	
C/ Détermination de la quantité d'eau adsorbée sur l'alumine	
<u>Chapitre III</u> : Adsorption de vapeur d'eau sur l'alumine à haute température	23
A/ Réactifs solides	
I : Alumine de structure θ	
II : Alumine de structure γ	
B/ Adsorption d'eau sur l'alumine de structure θ	
I : Construction des isothermes	
II : Calcul de l'énergie	
III : Etude des isothermes	
C/ Adsorption d'eau sur l'alumine de structure γ	
I : Désorption à 560°C	
II : Désorption à 800°C	
III : Conclusions	

<u>Chapitre IV</u> : Etude des composés chimiques superficiels de l'alumine	47
A/ Introduction	
B/ Préparation des complexes alumine-cuivre	
C/ Etude du complexe cuivrique de l'alumine	
D/ Interprétation des résultats. Mécanisme de l'adsorption	
E/ Influence du taux d'hydratation de l'alumine sur la formation des composés chimiques superficiels	
<u>DEUXIEME PARTIE</u> : Evolution des complexes superficiels par traitement thermique	57
<u>Chapitre I</u> : Introduction. Généralités	59
<u>Chapitre II</u> : Techniques expérimentales	63
A/ Préparation du complexe alumine-cuivre	
B/ Chauffage des échantillons d'alumine cuivrée	
C/ Attaque chimique des particules d'alumine	
D/ Analyse chimique des solutions	
I : Réactif	
II : Dosage des ions Cu^{2+} et Al^{3+} dans une solution d'acide nitrique	
<u>Chapitre III</u> : Résultats expérimentaux. Interprétation des résultats	69
A/ Dissolution de l'alumine au contact des solutions acides	
B/ Etude de la diffusion des ions cuivre chimisorbés	
I : Diffusion dans une direction privilégiée	
II : Diffusion à symétrie axiale	
III : Conclusions	
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	89
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	91

Deuxième Thèse

Propositions données par la Faculté

PILE A COMBUSTIBLE BASSE ET MOYENNE TEMPERATURE

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. Ch. EYRAUD

Président

TEICHNER)

CLAUDEL)

TRAMBOUZE)

Mme LENOIR)

Examineurs

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des
Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 5 octobre 1966

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université,

P. LOUIS

